



UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

DOUGLAS LIRA DE FARIAS

AVALIAÇÃO DA EFICIÊNCIA DE HÍBRIDOS MAGNÉTICOS NA
REMOÇÃO DE IBUPROFENO EM ÁGUA

EVALUATION OF THE EFFICIENCY OF MAGNETIC HYBRIDS
ON THE REMOVAL OF IBUPROFENE IN WATER





UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
PRÓ-REITORIA DE PÓS-GRADUAÇÃO E PESQUISA
PROGRAMA DE PÓS-GRADUAÇÃO EM QUÍMICA

DOUGLAS LIRA DE FARIAS

**Avaliação da eficiência de híbridos magnéticos na remoção de
ibuprofeno em água**

Dissertação de Mestrado apresentado
ao Programa de Pós-Graduação em
Química, da Universidade Federal de
Sergipe ,para a obtenção do título de
Mestre em Química.

Orientador: Prof^a.Dr^a. Luciane Pimenta Cruz Romão

Coorientador: Prof^a.Dr^a. Graziele da Costa Cunha

**Evaluation of the efficiency of magnetic hybrids on the removal
of ibuprofene in water**

*Master dissertation presented to the
Pos-Graduate Program in Chemistry
of the Federal University of Sergipe to
obtain MSc. in Chemistry.*



**FICHA CATALOGRÁFICA ELABORADA PELA BIBLIOTECA CENTRAL
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE**

F224d Farias, Douglas Lira de
Avaliação da eficiência de híbridos magnéticos na remoção de
ibuprofeno em água / Douglas Lira de ; orientador Luciane
Pimenta Cruz Romão - São Cristóvão, 2019.
75 f. : il.

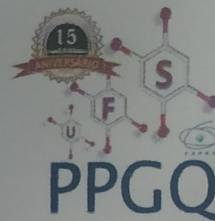
Dissertação (Mestrado em Química) – Universidade Federal de
Sergipe, 2019.

1. Química. 2. Adsorção. 3. Ibuprofeno. 4. Aguapé (Planta). 5.
Ferrita. 6. Cobalto. I. Romão, Luciane Pimenta Cruz orient. II.
Título.

CDU 54



SERVIÇO PÚBLICO FEDERAL
MINISTÉRIO DA EDUCAÇÃO
UNIVERSIDADE FEDERAL DE SERGIPE
Programa de Pós-Graduação em Química
PPGQ



FOLHA DE APROVAÇÃO

Membros da Comissão Julgadora da Dissertação de Mestrado de DOUGLAS LIRA DE FARIAS apresentada ao Programa de Pós-Graduação em Química da Universidade Federal de Sergipe em 27/08/2019.

Prof.^a Dr.^a Luciane Pimenta Cruz Romão
Departamento de Química - UFS

Prof.^a Dr.^a Anne Michelle Garrido Pedrosa de Souza
Departamento de Química - UFS

Prof.^a Dr.^a Cintya D Angeles do Espírito Santo Barbosa
Universidade Federal de Alagoas

RESUMO

O ibuprofeno (IBU) é um dos fármacos mais consumidos no mundo e grande parte dele é eliminado nos corpos aquáticos, sendo prejudicial ao ambiente mesmo em baixas concentrações. A adsorção usando materiais híbridos magnéticos é especialmente atraente, pois o adsorvente pode ser facilmente removido do meio aquoso pela simples aplicação de um campo magnético externo. Neste trabalho foi efetuada a síntese dos materiais adsorventes híbridos magnéticos AGMG e MONG, e para tal foram utilizadas para compor as fases orgânicas dos adsorventes, a biomassa de aguapé (AGIN) e para o segundo água com alto teor de matéria orgânica natural (MON) e a ferrita de cobalto (CoFe_2O_4) para compor a fase inorgânica, em ambos os materiais. A formação dos materiais foi confirmada por difratometria de raios X, em que se identificou da fase ferrita de cobalto nos materiais sintetizados. O infravermelho confirmou para os materiais a presença de grupos hidroxilas e carboxilatos, provenientes da AGIN e MON, além de estiramentos da Fe-O característica das ferritas de cobalto. Os ensaios da influência do pH na remoção do IBU mostraram maiores porcentagens de remoção na faixa de pH 2-3, para os dois adsorventes com percentuais de remoção de 100 e 86% e tempos de equilíbrio de 10 e 30 min para o AGMG e MONG, respectivamente. Entretanto com apenas 5 minutos de ensaio cinético houve uma alta resposta de adsorção de 70% para o MONG e de 91% para o AGMG. Os dados cinéticos ajustaram-se ao modelo de pseudo-segunda ordem. Os dados das isotermas para o AGMG e MONG ajustaram-se ao modelo de Langmuir, apresentando boa correlação linear na faixa de concentração estudada, com coeficiente de determinação² entre 0,9971-0,9981. Os valores de capacidades máximas dos adsorventes calculada (q_{max}) foram de 11,7 mg g^{-1} para o AGMG e 1,5 mg g^{-1} para o MONG. Os Adsorventes foram reutilizados em seis ciclos de adsorção, sem utilização de processo de dessorção, e a eficiência variou nos dois materiais. Para o AGMG a remoção permaneceu elevada em todos os ciclos, com 100% de remoção no primeiro ciclo e 70% no sexto ciclo. Para o MONG, a remoção diminuiu a cada ciclo, alcançando uma remoção 78% no primeiro ciclo e 30% que no sexto ciclo. Os resultados encontrados evidenciam que os híbridos

magnéticos apresentaram eficiência na remoção do IBU e capacidade de reutilização.

Palavras-chave: Adsorção. Ibuprofeno. Híbrido magnético. Aguapé. Ferrita de cobalto.

Ibuprofen (IBU) is one of the most consumed drugs in the world and much of it is eliminated in aquatic bodies, being harmful to the environment even at low concentrations. Adsorption using magnetic hybrid materials is especially attractive because the adsorbent can be easily removed from the water. aqueous medium by the simple application of an external magnetic field. In this work we synthesized the hybrid magnetic adsorbent materials AGMG and MONG, and for this purpose they were used to compose the organic phases of the adsorbents, water hyacinth biomass (AGIN) and to the second water. with high content of natural organic matter (MON) and cobalt ferrite (CoFe_2O_4) to compose the inorganic phase in both materials. The formation of the materials was confirmed by X-ray diffraction, which identified the cobalt ferrite phase in the synthesized materials. Infrared confirmed the materials the presence of hydroxyl and carboxylate groups from AGIN and MON, as well as Fe-O stretches characteristic of cobalt ferrite. Tests of the influence of pH on the removal of IBU showed higher percentages of removal in the range. pH 2-3 for both adsorbents with removal percentages of 100 and 86% and equilibration times of 10 and 30 min for AGMG and MONG, respectively. However with only 5 minutes of kinetic assay there was a high adsorption response of 70% for MONG and 91% for AGMG. The kinetic data fit the pseudo-second order model. The isotherm data for the AGMG and MONG fit the Langmuir model, showing good linear correlation in the concentration range studied, with determination coefficient 2 between 0.9971-0.9981. The maximum adsorbent capacity values calculated (q_{max}) were 11.7mg g^{-1} for AGMG and 1.5 mg g^{-1} for MONG. The Adsorbents were reused in six adsorption cycles without the use of desorption process. , and the efficiency varied in both materials. For AGMG the removal remained high in all cycles, with 100% removal in the first cycle and 70% in the sixth cycle. For MONG, the removal decreased with each cycle, reaching a removal 78% in the first cycle and 30% that in the sixth cycle. The results show that the magnetic hybrids have deficiency in IBU removal and reusability.

Keywords: Adsorption. Ibuprofen. Hybrid magnetic. Water Hyacinth. Cobalt ferrite.

SUMÁRIO

1.INTRODUÇÃO.....	1
1.1 IBUPROFENO.....	6
1.2 ADSORÇÃO.....	8
1.3 AGUAPÉ.....	10
1.4 HÍBRIDOS MAGNÉTICOS.....	14
2.OBJETIVOS.....	16
2.1 Objetivo Geral.....	16
2.2 Objetivos Específicos.....	16
3.MATERIAIS E MÉTODOS.....	17
3.1.1 COLETA E PRÉ TRATAMENTO DA BIOMASSA.....	17
3.1.2 COLETA DA ÁGUA COM ALTO TEOR DE MON.....	17
3.2 SÍNTESE DOS MATERIAIS HÍBRIDOS MAGNÉTICOS.....	17
3.2.1 Síntese do AGMG.....	17
3.2.2 Síntese do MONG.....	18
3.3 QUANTIFICAÇÃO DO IBUPROFENO.....	18
3.4 CARACTERIZAÇÃO DOS MATERIAIS ADSORVENTES.....	18
3.4.1 DIFRAÇÃO DE RAIOS X.....	18
3.4.2 ESPECTROSCOPIA DA ABSORÇÃO NA REGIÃO DO INFRAVERMELHO (FTIR).....	19
3.5 AVALIAÇÕES DA EFICIÊNCIA DOS MATERIAIS HÍBRIDOS NA REMOÇÃO DO IBUPROFENO.....	19
3.5.1 Ensaios da influência do pH.....	19
3.5.2 Ensaios cinéticos.....	20
3.5.3 Isoterma de adsorção.....	21
3.5.5 Ciclo de Reutilização.....	24
4.RESULTADOS E DISCUSSÃO.....	24
4.1.QUANTIFICAÇÃO DO IBUPROFENO.....	24
4.2 CARACTERIZAÇÃO DA AMOSTRA.....	26
4.2.1 Difração de Raios X.....	26

4.2.2 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho.....	27
4.3 ENSAIOS DE REMOÇÃO.....	29
4.3.1 Ensaios da influência de pH.....	29
4.3.2 Ensaios Cinéticos.....	33
4.3.3 Isoterma de adsorção.....	37
4.3.4 Ciclos de reutilização.....	40
5. CONCLUSÃO.....	43
6. REFERÊNCIAS.....	44

Figura.1 -Fontes de contaminantes emergentes no meio ambiente.....	2
Figura.2 – Diferentes métodos de tratamento de efluentes.....	4
Figura.3 -Estrutura molecular do Ibuprofeno.....	6
Figura.4 - Imagem da Aguapé (<i>Eichhornia crassipes</i>).....	11
Figura.5 -Curva de calibração absorbância versus concentração (mg L^{-1}) do ibuprofeno em água.....	25
Figura.6 -Espectro de absorbância do ibuprofeno para as diferentes concentrações obtidas pro espectrofotômetro UV-VIS a 220 nm.....	25
Figura.7: Padrões de difração de raios X dos híbridos AGMG , MONG em comparação com a norma ICSD nº 192031 (ferrita de cobalto).....	26
Figura.8 -Espectro de absorção na região do infravermelho dos adsorventes: AGIN, AGMG.....	28
Figura.9 -Espectro de absorção na região do infravermelho do adsorvente MONG.....	29
Figura.10 - Porcentagem de remoção do IBU em função do pH.....	30
Figura.11 – Espectro de absorbância das soluções controle de Ibuprofeno. Condições: IBU 10 mg L^{-1} , pH 2 e 3.....	31
Figura.12 - Esquema do possível modelo de adsorção e repulsão das moléculas de ibuprofeno pelo material híbrido.....	32
Figura.13 -Estudo cinético de adsorção do IBU para o AGMG.....	34
Figura.14 -Estudo cinético de adsorção do IBU para o MONG.....	34
Figura.15 -Modelo pseudo-segunda ordem para adsorção de ibuprofeno por AGMG e MONG.....	36
Figura.16 -a) Capacidade adsortiva do AGMG, em função da concentração no equilíbrio do ibuprofeno ;b) Taxa de remoção do AGMG em função da concentração inicial do ibuprofeno. Condições: 100 mg do adsorvente AGMG, 10,0 mL da solução do IBU, a $25 \pm 0,2 \text{ }^{\circ}\text{C}$ sob 150 rpm, no tempo de equilíbrio.....	39

Figura.17 - a) Capacidade adsortiva da MONG, em função da concentração no equilíbrio do ibuprofeno ; b)Taxa de remoção do MONG em função da concentração inicial do ibuprofeno.Condições: 100 mg do adsorvente MONG, 10,0 mL da solução do IBU, a $25 \pm 0,2^{\circ}\text{C}$ sob 150 rpm, no tempo de equilíbrio.....39

Figura.18- Ciclos de reutilização do AGMG e MONG em solução de Ibuprofeno. Condições: 100 mg do adsorvente, 10mL da solução de IBU 10 mg L^{-1} , a $25 \pm 0,2^{\circ}\text{C}$ sob 150 rpm, no tempo de equilíbrio.....41

LISTA DE TABELAS

Tabela1 .Propriedades químicas e físicas do IBU.....	7
Tabela2 .Consumo de IBU (t / ano) em vários países.....	7
Tabela3 .Trabalhos de adsorção utilizando biossorventes.....	10
Tabela4 .Trabalhos que utilizaram aguapé para remoção de poluentes orgânicos.....	12
Tabela5 .Valores do tempo de equilíbrio (t_{eq}), capacidade de adsorção (q_{ads}) e remoção (%) do ibuprofeno pelos adsorventes AGMG e MONG.....	35
Tabela6 .Comparação das condições empregadas e resultados alcançados por diversos adsorventes na remoção do ibuprofeno.....	35
Tabela7 .Parâmetros cinéticos de adsorção do ibuprofeno pelos materiais adsorventes.....	37
Tabela8 .Dados de adsorção dos modelos de Langmuir e Freundlich para os adsorventes AGMG e MONG.....	40
Tabela9 . Comparação da capacidade de reutilização de diversos adsorventes na remoção do ibuprofeno em água.....	42

AGRADECIMENTOS

Agradeço ao meu Deus amado, pelo dom da vida, por minha saúde pela oportunidade de meu desenvolver profissional e por me ensinar a carregar a minha cruz e enfrentar as dificuldades com amor. A intercessão da Virgem Maria, por ouvi meus clamores.

Aos meus pais, que me criaram com muita dignidade e honestidade, me ensinando a buscar meus sonhos apesar das dificuldades que se apresentem. Amo imensamente vocês. Aos meus irmãos Renan, Danilo e Mariana que estão comigo nos dias mais conturbados e também nos melhores dias, me amando e compreendendo. É da minha família onde eu recebo minha força.

A minha orientadora Luciane, pela confiança, paciência, disponibilidade e orientação para o desenvolvimento do trabalho.

A minha co-orientadora Grazielle, pelo incentivo, ensinamentos e companheirismo na rotina.

A minha Equipe LEMON, Daiane, Íris, Thalles, Rayza, Osmir, Joselaine, Jôse, Esther, Clecia, Vagnan e Alessandra por todas as conversas, dicas e sorrisos. Vocês são especiais.

Aos colegas de curso, pelos momentos de estudos e ajuda sempre que precisei de algo nos laboratórios.

Ao Cnpq e UFS pelo apoio financeiro e estrutural, ao PEB pela doação das amostras de aguapé *in natura*.

A todos os professores que se dedicaram para transmitir conhecimentos e conselhos.

A minha Missão Jovens Sarados, por me apresentar mais sobre Deus me ensinando a ser uma pessoa melhor. A todos que não foram citados, mas que me ajudaram nessa caminhada. MUITO OBRIGADO!

LISTA DE ABREVIATURAS E SIGLAS

IBU – Ibuprofeno

CEs – Contaminantes Emergentes

PPCPs – Produtos Farmacêuticos e de Cuidados Pessoais

AGMG – Híbrido magnético de Aguapé

AGIN – Aguapé *in natura*

MONG – Híbrido Magnético da água rica em matéria orgânica

UV/VIS – Espectrofotômetro UV-Vis

FTIR – Espectroscopia de absorção na região do infravermelho com transformada de Fourier

DRX – Difração de Raios X

AINE– Anti-inflamatórios não-esteroidal

MON– Matéria orgânica natural

EC– *Eichhornia crassipes*

1. INTRODUÇÃO

A disponibilidade de água está ameaçada devido ao aumento de poluentes antrópicos dos setores industriais e não industriais. Aproximadamente 90% dos suprimentos de água nas cidades estão contaminados, dos quais 70% são de esgoto doméstico e 33% de efluente industrial que são liberados diretamente em lagos e rios sem tratamento prévio [1]. Cerca de 2 milhões de toneladas de esgoto são despejados em corpos aquáticos de água doce todos os dias [2].

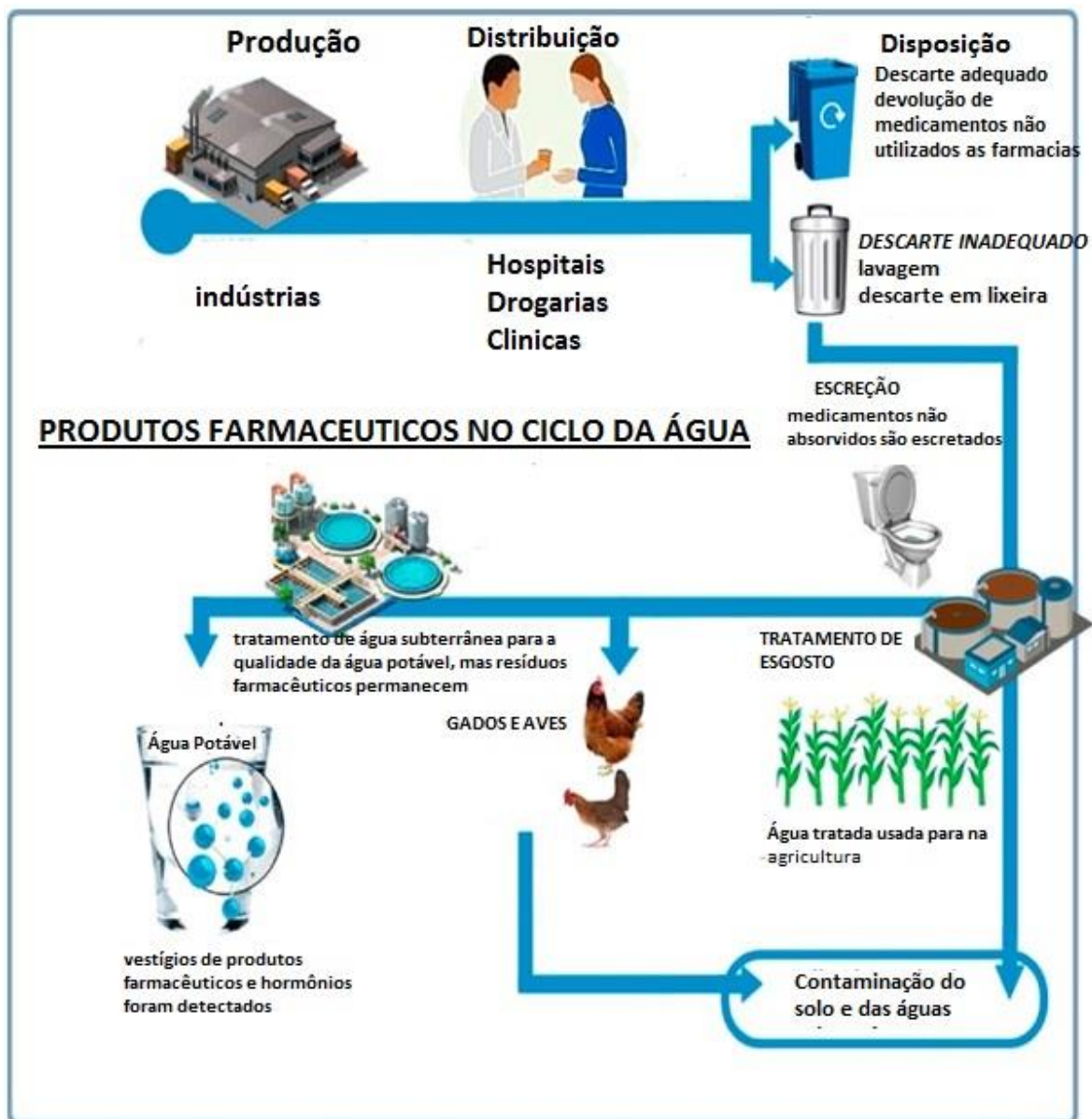
Contaminantes emergentes (CEs) são compostos parcialmente ou não regulados, mesmo nos países mais desenvolvidos, e que podem ser um perigo para o ambiente e para a saúde humana [3]. São constituídos de uma grande variedade de compostos, tais como, plastificantes, aditivos alimentares, conservantes, surfactantes, desinfetantes, pesticidas, hormônios naturais e sintéticos além de produtos farmacêuticos e de cuidados pessoais (PPCPs) [3], que estão presentes em efluentes industriais e domésticos. Porém, os seus efeitos ecotoxicológicos, destino e comportamento não estão claramente evidentes [4]. Porém, há relatos que a presença dos CEs podem causar perturbações endócrinas e toxicidade crônica em seres humanos e microrganismos aquáticos, a partir da sua bioacumulação [3,5].

Portanto o tratamento desses contaminantes é considerado de crucial importância já que podem causar efeitos adversos à saúde mesmo em baixas concentrações nas quais eles se encontram em estações de tratamento de água e esgoto [5].

O sistema de tratamento de água contendo composto dessa natureza é falho, pois estações de tratamento utilizam normalmente métodos de coagulação, floculação e filtração que são inapropriados para sua remoção [6,7]. A investigação científica e tecnológicas obre os CEs está crescendo exponencialmente pela necessidade de se encontrar métodos apropriados para tratar águas residuárias [8,9,10].

Eles encontram o caminho para o ambiente através de várias vias, as quais estão apresentadas na *Figura 1*.

Figura 1 -Fontes de contaminantes emergentes no Ambiente.



Fonte: Adaptado de Fischer *et al.*, 2017 [10].

Dentre os CEs destacam-se os PPCPs pois, são amplamente utilizados no cotidiano da vida das pessoas e de animais e consequentemente, acabam sendo lançados nos vários compartimentos ambientais [11]. A presença de resíduos de fármacos nos ambientes aquáticos pode resultar em riscos ecológicos de forma a comprometer o ecossistema, reduzir a biodiversidade e, inclusive, potencializar a escassez de água [12]. Além disso, a exposição contínua e a incidência dos efeitos sinérgicos e antagônicos dos poluentes constituídos por compostos bioativos levantam questionamentos sobre os malefícios para a saúde da população e os impactos nos ecossistemas receptores [13].

A produção de fármacos tem aumentado continuamente em diversos países, vários compostos ou seus metabólitos, acabam no ambiente aumentando a influência desses contaminantes na sociedade e a contaminação ambiental causada por este setor pode ser considerada de grande preocupação mundial [12,13].

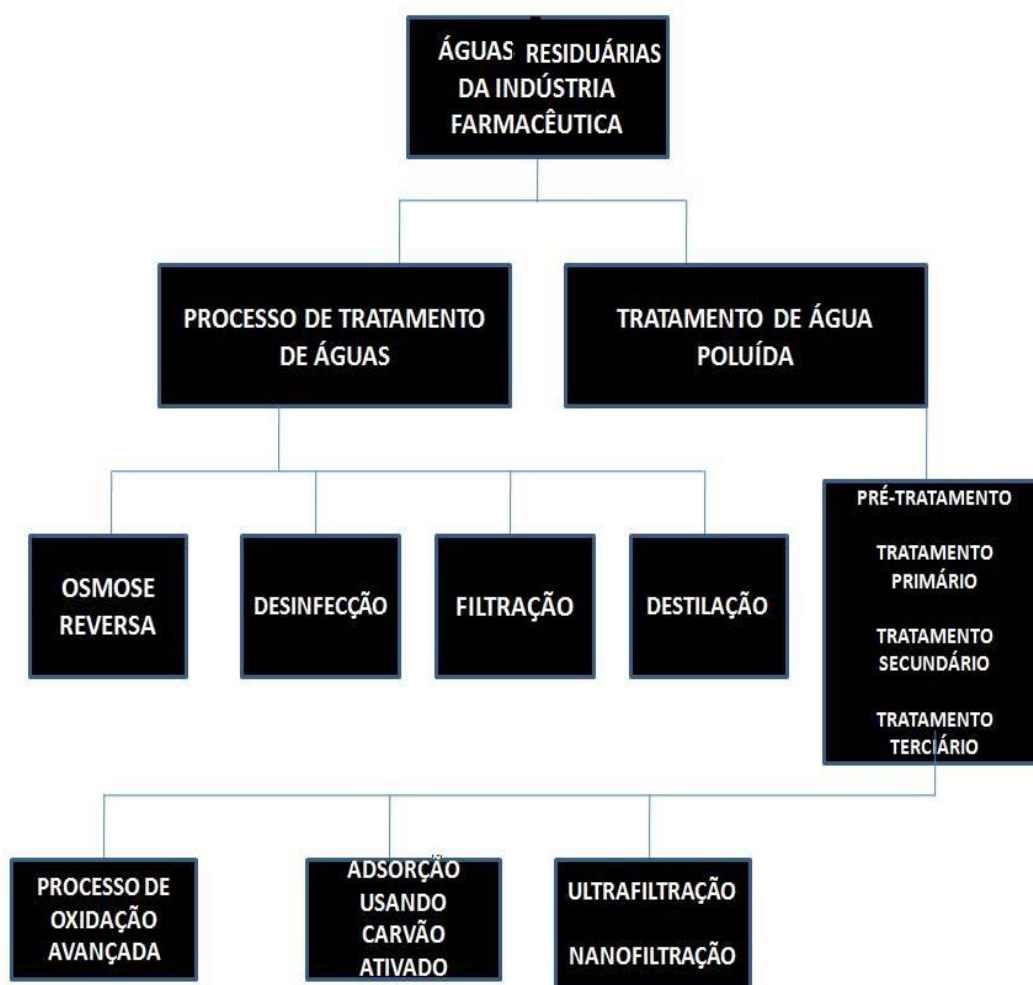
Alguns fármacos como, diclofenaco, ibuprofeno, naproxeno foram encontrados na água de irrigação utilizada nas lavouras, e também vários desses compostos foram detectados posteriormente em plantas [14]. Os fármacos e hormônios atuam como agentes desreguladores endócrinos, apresentando impacto potencial na saúde reprodutiva e sobrevivência de diferentes peixes, e impactando a sustentabilidade do ambiente [15,16].

O ibuprofeno é uma das drogas mais consumidas no mundo. É amplamente utilizado para o tratamento da enxaqueca, febre, dor muscular e dor de dente. A produção anual é estimada em 13.500 toneladas [21]. É um dos anti-inflamatórios mais utilizados nos EUA e é descartado no lixo doméstico sem tratamento adequado indo parar em estações de tratamento de água [17].

Remoção de vários poluentes dentre eles (IBU) em água residuárias são relatados em diferentes trabalhos [17, 18, 19, 20]. Porém o IBU não é de fácil degradação utilizando apenas os tratamentos biológicos presentes em estações de tratamento de água, com isso várias técnicas avançadas estão sendo estudadas com a intenção de diminuir a presença deste composto no meio ambiente.

Alguns diferentes métodos de tratamento de efluentes que estão em prática são apresentados na *Figura 2* [21,22]. A maioria desses métodos de tratamento não são economicamente viáveis para implementação em campo, pois apresentam problemas por tratar-se de procedimentos complexos, manutenção, alto custo de investimento, geração de subprodutos tóxicos, entre outros. [23].

Figura 2– Diferentes métodos de tratamento de efluentes da indústria farmacêutica.



Fonte: Carmalinet *al.*, 2016 [21].

Portanto, um processo de tratamento eficaz para a remediação do fármaco é um desafio. De todos os métodos de tratamento desenvolvidos, a adsorção é um método promissor e amplamente utilizado na remoção de poluentes orgânicos e inorgânicos da água [24,25]. Na maioria das vezes, é usado para remover compostos macrobióticos durante o tratamento de água potável. O processo tem grandes vantagens como: simples de operar e projetar;baixo custo de investimento; possibilidade de reutilização e regeneração dos adsorventes [26,27]

A adsorção é eficaz no tratamento de poluentes dissolvidos que permanecem mesmo após processos de oxidação química ou tratamento biológico [28,29]. No entanto, a remoção destes compostos requer sistemas de manuseio complexos e caros. Portanto, são necessárias alternativas economicamente mais viáveis e eficazes, que não gerem subprodutos tóxicos [30,31,32].Quando materiais com propriedades magnéticas são utilizados, esse processo se torna mais econômico do que outros processos que exigem equipamentos caros, como centrífugas, filtros e tanques de sedimentação. Por ser magnético o adsorvente pode ser facilmente removido do meio aquoso pela simples aplicação de um campo magnético externo [33,34], por isso a exploração desses novos adsorventes foi intensificada nos últimos anos.

Os materiais híbridos magnéticos são constituídos de duas fases, uma orgânica e outra inorgânica. A ferrita é a fase inorgânica aplicada na síntese de materiais híbridos com propriedades magnéticas, por conta de sua biocompatibilidade, estabilidade química e ótima característica de magnetização [35].Dentre as diversas ferritas, destaca-se a ferrita de cobalto por apresentar notáveis propriedades magnéticas e elétricas, além de estabilidade química [36].

Para aplicar a adsorção magnética, faz-se necessário que os suportes magnéticos apresentem uma forte resposta magnética e grupos funcionais capazes de interagir com os poluentes, não apresentam toxicidade [37].

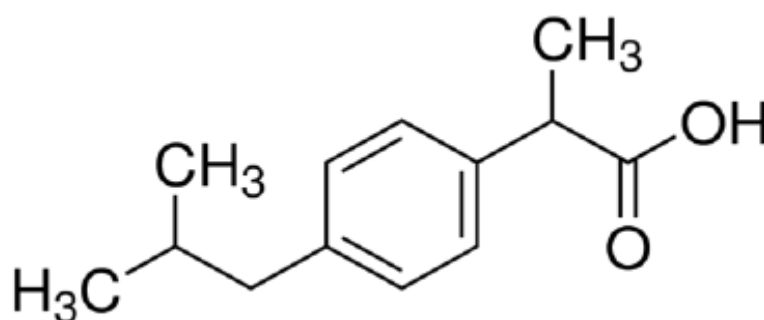
Assim, o presente trabalho propõe avaliar a eficiência de híbridos magnéticos na remoção do ibuprofeno em água.

1.1 IBUPROFENO

O ibuprofeno (IBU), ácido 2(4-isobutilfenil) propanoico, ver *Figura 3*, foi o primeiro anti-inflamatórios não-esteroidal (AINE) comercializado na maioria dos países[38], ligeiramente solúvel em água (0,021 mg mL⁻¹a 20 ° C) e solúvel na maioria dos solvente orgânicos.

O IBU foi sintetizado pela primeira vez em dezembro de 1961 no Reino Unido e nesse mesmo ano foi patenteado. Em 1969, o IBU começou a ser comercializado no Reino Unido, para a indicação de doenças reumáticas, e posteriormente foi aprovado também nos EUA, em 1974 [38,39]. É um analgésico popular em muitos países como Finlândia, Espanha e Suécia [40]. Assume o segundo lugar na produção anual de drogas com aproximadamente 14 toneladas ao ano. A estrutura e propriedades do IBU são mostradas na *Figura 3* e na *Tabela 1*.

Figura 3-Estrutura molecular do Ibuprofeno



Fonte: Marques *et al.*, 2018 [39]

Tabela 1. Propriedades químicas e físicas do IBU.

Nome IUPAC	Ácido 2 – (4-isobutilfenil) propanoico
Número de CAS	15687-27-1
Fórmula Molecular	C ₁₃ H ₁₈ O ₂
Massa Molar	206,29 g mol ⁻¹
Densidade	1,03 g cm ⁻³
Ponto de Fusão	75 a 78 ° C (167 a 172 °F)
Ponto de Ebulição	157 ° C (315 ° C)
Solubilidade em água	0,021 mgcm ⁻³ (20 ° C)
pKa	4,52

Fonte: Davarnejadet *al.*,2018 [40]

O desenvolvimento do IBU foi incentivado pela necessidade de se obter um fármaco mais seguro que a aspirina, com maior atividade anti-inflamatória, menor irritação gástrica, ou ainda de ação mais longa, diminuindo a dose diária administrada [38]. O IBU além de ser usado para a terapia de artrite reumatóide e osteoartrite, pode também ser aplicado no alívio da dor leve a moderada, inflamação e febre. Mais de 300 toneladas / ano de IBU são consumidas na Alemanha [40]. A *Tabela 2* mostra a taxa de consumo do IBU em alguns países.

Tabela 2. Consumo de IBU (tonelada / ano) em vários países.

Inglaterra 162	Suíça 25	Finlândia 70	Alemanha 345	Austrália 14.2
Dinamarca 34	Suécia 68	França 166.5	Reino Unido 162	

Fonte: Ziylan e Ince(2011) [41]

O IBU foi detectado em águas na Europa, em concentrações acima de $10 \mu\text{g L}^{-1}$ [40]. Já Inglaterra e País de Gales, foi detectado em água superficial e potável na faixa de 0,025 a $0,475 \text{ mg L}^{-1}$ [42]. A presença desse fármaco no meio ambiente põe em perigo a saúde humana [41].

Aproximadamente 75-90% do IBU consumido é eliminado em estações de tratamento de águas residuárias. Como outros produtos farmacêuticos, o IBU pode ser lixiviado do solo para as águas subterrâneas através do uso direto e indireto [17]. É biologicamente ativo e mesmo em pequenas concentrações podem ter impacto negativo no ambiente. Os seus principais metabólitos carboxi-IBU e hidroxí-IBU são considerados subprodutos tóxicos [43]. Infelizmente, as estações de tratamento de água e esgoto não foram projetadas para remover produtos farmacêuticos [41].

Um dos riscos causados pelo IBU no ambiente é que na combinação com outras drogas pode interromper a reprodução celular em embriões humanos [44]. Existem, relatos que o contato com IBU pode afetar negativamente a reprodução de vertebrados aquáticos [45], além disso, são relatados efeitos tóxicos em algas [40]. Portanto a remoção deste fármaco é de suma importância. Dentre os métodos aplicados para a remoção de fármacos em água, a adsorção destaca-se, por apresentar vantagens como simplicidade de operar e projetar, baixo custo e probabilidade de reutilização [46].

1.2 ADSORÇÃO

A adsorção é uma técnica de separação de fases líquido-sólido ou gás sólido que envolve a transferência do adsorvato para a superfície sólida do adsorvente. As características do adsorvente são essenciais como a sua composição e natureza química [46].

O processo de adsorção também é regulado por interações físicas. Em alguns casos, interações químicas podem ocorrer. Na adsorção física, não ocorre troca de elétrons na interação entre a fase fluida e a superfície sólida, sendo assim, ocorrem apenas atrações intermoleculares entre os locais de energia favoráveis. O material adere-se à superfície através de interações relativamente fracas, força de Van der Waals, que são similares as forças de

coesão molecular, e podem ser formadas em múltiplas camadas [47]. Na adsorção química envolve o desenvolvimento de uma ligação química por compartilhamento de elétrons entre o adsorvente e o adsorvato e ocorre apenas em uma monocamada, sendo irreversível devido à alteração da natureza química do adsorvato [48, 47].

Os fatores que afetam o processo de adsorção são: área superficial, propriedades do adsorvente e do adsorvato, temperatura do sistema, natureza do solvente e pH do meio. Assim, a avaliação desses fatores é essencial para a determinação das condições mais favoráveis, que permitam a máxima adsorção, visando uma aplicação em escala real [49].

A adsorção química é muito comum entre os íons metálicos e adsorventes que possuem vários grupos funcionais. Para contaminantes orgânicos, prevê-se que o principal mecanismo de interação seja físico [3]. Porém alguns trabalhos relatam a presença de adsorção química na remoção de poluentes orgânicos [50,51].

A ligação de hidrogênio tem sido considerada um mecanismo importante para descrever a adsorção de substâncias orgânicas polares em adsorventes metálicos com funções orgânicas (materiais híbridos) [42]. Segundo Seo e Song [52,53], o mecanismo de adsorção de PPCPs (naproxeno , ibuprofeno, triclosan e oxibenzona) pode ser explicado por ligações de hidrogênio. No entanto, mais pesquisas são necessárias para entender esse mecanismo, especialmente o efeito do número de doadores-H e receptores-H tanto do adsorvente como do adsorvato.

Os biossorventes são materiais de origem natural derivados de biomassa, por exemplo, resíduos agrícolas e algas, que vêm sendo utilizados como material adsorvente para tratamento de água residuária. Apresentam elevada disponibilidade, fácil obtenção e baixo custo [54, 55, 56]. A maioria desses materiais são derivados de biomassas lignocelulósicas, e apresentam em sua superfície diversos grupos funcionais, como ácidos carboxílicos, álcoois, fenóis e amidas, que favorecem a ligação de hidrogênio com poluentes orgânicos [57,58,59]. O uso desses materiais como adsorventes permite a resolução, do problema passivo ambiental, porque a maioria das biomassas não apresentam valor agregado, e seu fim é o descarte ou queima, que geram poluição [55,60, 61].

Diversos trabalhos vêm sendo realizados utilizando como bioissorventes para remoção do IBU em águas, *Tabela 3*.

Tabela 3.Trabalhos de adsorção utilizando bioissorventes.

Matthew-Bidhya <i>et al.</i> (2015) [51]	Utilizaram madeira de pinho como bioissorvente para remoção do IBU em água e obtiveram remoção de 93% em 300 minutos
Heshmatollah–Kobra <i>et al.</i> (2018) [62]	Avaliaram a capacidade de adsorção do bioissorvente derivado de bolota de carvalho para remoção de ibuprofeno em água e alcançaram a capacidade máxima de remoção de 96,15 mg g ⁻¹
Sandip- Kaustav <i>et al.</i> (2016) [58]	Aplicaram bioissorvente derivado da erva daninha <i>P. hysterophorus</i> para remoção do ibuprofeno em água e obtiveram um percentual de 99% em 120 minutos

Dentre as biomassas, destaca-se a aguapé (*Eichhornia crassipes*) devido à sua alta disponibilidade no meio ambiente e capacidade de adsorção.

1.3AGUAPÉ

Eichhornia crassipes (EC) (Aguapé ou jacinto de água), pertence à família das pontederiaceae, é uma erva perene flutuante invasiva que vive em ecossistemas de água doce. Acredita-se que a EC seja nativa da Bacia do Amazonas [63]. A composição química da aguapé é formada por 95% de água e 5% de matéria seca com alto teor de hemicelulose (20 - 40%), celulose(30 - 50%) e lignina (15 - 30%) [64 , 65]. A aguapé é uma espécie altamente dependente da temperatura e pode ser encontrada

em regiões subtropicais e tropicais [66 , 67]. No entanto, não pode ser encontrada na zona costeira, uma vez que a alta salinidade é um fator limitante para o crescimento dela[68 , 69].

Figura 4 - Imagem da Aguapé (*Eichhornia crassipes*).



Fonte: Autoria Própria, 2018.

A aguapé produz belas flores e folhagens, por isso tem sido difundida por turistas e colecionadores de plantas em mais de 80 países do mundo nos últimos 100 anos [63]. Possui ainda uma alta capacidade de reprodução, e usa tanto a reprodução assexuada quanto a reprodução sexual via semente, crescendo rapidamente após a exposição a uma ampla gama de temperaturas e nutrientes [63]. Devido à taxa de crescimento extremamente rápida das espécies de aguapé, um pequeno número pode crescer e proliferar até cobrir toda a superfície da água em um curto período de tempo, podendo o rendimento da biomassa dobrar em seis dias [68,69].

Por ter uma forte capacidade de disseminação a *EC* encontra-se entre as dez principais ervas daninhas malignas do mundo [66]. A cobertura de aguapé sobre a superfície da água impede a penetração da luz solar e oxigênio, o que consequentemente retarda a fotossíntese de plantas na produção de oxigênio que suporta a vida aquática [70].

Na maioria dos países ela se multiplicou rapidamente via reprodução assexuada, causando sérios riscos aos ecossistemas aquáticos, incluindo o bloqueio de canais, a deterioração da qualidade da água, a extinção de organismos aquáticos, a redução da biodiversidade [63].

Existem várias abordagens para controlar o crescimento da aguapé, que incluem métodos de controle mecânico, químico e biológico [71, 72]. Porém esses métodos ocasionam danos ao ambiente e não apresenta boa relação custo-benefício, já que o sucesso é limitado, porque é impossível erradicar todas as espécies de aguapé das águas e a biomassa se tornará um passivo no ambiente [71, 73]. No entanto, ao invés de encontrar maneiras de erradicá-la parece razoável uma utilização benéfica da mesma [73].

Vários trabalhos destacam as propriedades adsorventes da aguapé na remediação de nutrientes, e poluentes orgânicos e inorgânicos [68], vem sendo utilizada no tratamento de águas eutrofizadas, esgotos domésticos e efluentes industriais, *Tabela 4* [75,58,63].

Tabela 4.Trabalhos que utilizaram aguapé para remoção de poluentes orgânicos.

Yi-Li <i>et al.</i> (2016) [59]	Utilizaram a aguapé para remover o triclosan da água e atingiram uma remoção de 87,6%.
Wycliffe <i>et al.</i> (2014) [73]	Utilizaram aguapé para adsorver o corante vermelho de congo e alcançaram uma eficiência de 96%.
Nesterenko <i>et al.</i> (2014) [74]	Avaliaram a capacidade da aguapé na remoção do naftaleno, e conseguiram um máximo de 100 %.

Buscando melhorar a capacidade adsorativa do aguapé, algumas modificações químicas têm sido aplicadas, tais como, esterificação, copolimerização e produção de biocarvão [74,75]. O biocarvão é um produto rico em carbono, formado a partir da pirólise da matéria orgânica sob ausência

ou pouca quantidade de oxigênio, em temperaturas $< 900\text{ }^{\circ}\text{C}$. O processo de pirólise em temperaturas $< 700\text{ }^{\circ}\text{C}$ forma biocarvão com um grande número de grupos funcionais, tornando-o um adsorvente eficiente na remoção de poluentes orgânicos e inorgânicos [75, 76].

Apesar da eficiência do uso de biossorventes na remoção de poluentes, tanto na forma *in natura* como na de biocarvão, esses materiais apresentam limitações, como o processo utilizado para a separação do adsorvente do meio aquoso. Quando aplicados em dimensões reais, dificultam a recuperação do mesmo. Baseado nisso, os materiais híbridos com propriedades magnéticas como adsorventes têm recebido significativa atenção [77, 78], já que solucionam o problema de separação, pois o adsorvente é facilmente separado do meio líquido pela ação de um simples campo magnético.

1.4 HÍBRIDOS MAGNÉTICOS

A adsorção é uma das técnicas disponíveis para a remediação de poluentes orgânicos em efluentes, a mais utilizada devido à sua simplicidade, e sua efetividade [79,80,81].

Vários materiais de baixo custo são testados, de modo a substituir o carvão ativado [79], tais como minerais, biopolímeros, biomassa de resíduos agrícolas e industriais, entre outros. [81,82]. No entanto todos eles têm a característica de serem de dimensões muito pequenas, pois diminuindo o tamanho aumenta-se a área superficial e sua capacidade adsortiva [79]. Essa característica faz com que haja limitações na sua separação do efluente tratado [82]. Assim os adsorventes magnéticos surgem como alternativa promissora para o tratamento de águas, por permitirem uma rápida e fácil separação do adsorvente e não precisarem de coagulantes e floculantes [83,84,79,80].

A depender do processo de síntese empregado, o híbrido magnético pode apresentar uma grande área superficial, elevado número de sítios ativos à superfície, baixa resistência à difusão e excelentes propriedades magnéticas [85,81,84], sendo assim muito eficiente na remediação ambiental.

A separação pode ser efetuada, na escala laboratorial por um ímã permanente, ou um eletroímã. Em escala industrial a separação é possível recorrendo-se a separadores magnéticos industriais, que são normalmente

utilizados, por exemplo, na indústria do aço [83]. Após a separação magnética, as partículas podem ser regeneradas, podendo por vezes recuperar-se o poluente, e serem utilizados de novo [84,85].

Os materiais híbridos magnéticos são formados da combinação de compostos orgânicos e inorgânicos dando origem a um material novo com propriedades diferentes daquelas que lhe originaram [86].

A natureza da ligação entre as fases orgânica e inorgânica classificam os híbridos em dois tipos [86]. Os híbridos de classe I apresentam interações físicas entre seus componentes, do tipo forças de Van der Waals, ligação de hidrogênio ou ligações iônicas, e podem ser sintetizados a partir de diferentes rotas de síntese, como aprisionamento dos precursores orgânicos em matrizes inorgânicas, monômeros orgânicos adsorvidos nos poros de uma matriz inorgânica, e então, polimerizados com a formação simultânea de duas redes independentes, a partir dos precursores inorgânicos e orgânicos [86, 87]. Os híbridos de classe II são formados quando seus constituintes são ligados de forma covalente. Na formação desses materiais alguns precursores orgânicos são polimerizáveis e contêm grupos funcionais diversificados que podem ser integrados à estrutura do híbrido [86].

Recentemente, materiais híbridos magnéticos, a base de óxido de ferro, vêm sendo pesquisados e desenvolvidos com sucesso, [88,89] atraindo muita atenção aos que utilizam precursores naturais para compor a fase orgânica, e os óxidos de ferro que apresentam propriedades magnéticas, para compor a inorgânica.

A principal estrutura utilizada para compor a fase inorgânica quando deseja-se obter híbridos com propriedades magnéticas são as ferritas, destacam-se por suas propriedades ópticas, eletrônicas e magnéticas únicas, além da biocompatibilidade [90, 91], encontrando assim diversas aplicações nos campos da remediação ambiental, biomedicina, catálise, pigmentos, biossensores, dentre outros [92,93,94].

As ferritas apresentam propriedades magnéticas tecnologicamente fascinantes, tornando-as uma categoria proeminente em materiais magnéticos, uma característica importante de sua estrutura é o fato de que sua composição pode ser modificada enquanto a estrutura de base permanece a mesma [95]. A

ferrita de cobalto é um dos membros da família da ferrita, que tem sido estudada devido às suas propriedades intrínsecas, tais como, excelente propriedade magnética, estabilidade química e elevada dureza mecânica [96]. Assim, existe interesse crescente dos pesquisadores em produzir esses materiais por rotas alternativas, com o intuito de melhorar sua eficácia e, sobretudo, minimizar os danos ambientais, produzidos pelas rotas tradicionais.

A utilização de biomassa como matéria-prima para a formação do híbrido magnético diminui o custo, favorecendo o desenvolvimento de uma tecnologia econômica, eficiente e ambientalmente correta para a aplicação em processos de remediação de poluentes em água [97].

Grande parte dos trabalhos relatados na literatura sobre híbrido magnético, utilizando biomassa, ocorrem mediante a formação do biocarvão, e posterior magnetização [97,98], acarretando maior gasto de energia, aumento no custo do processo e gerando poluição devido o processo de pirólise [98]. Poucos trabalhos utilizam a biomassa na sua forma *in natura* na síntese dos híbridos. Com isso, o desenvolvimento de materiais utilizando a biomassa *in natura* torna-se alvo de interesse tecnológico por tratar-se de um novo adsorvente produzido utilizando resíduos de biomassa, os quais seriam descartados na natureza, dando-lhes um destino eco-amigável e com potencial para remoção de contaminantes como o ibuprofeno em água.

2. OBJETIVOS

2.1 OBJETIVO GERAL

Sintetizar materiais híbridos magnéticos utilizando diferentes precursores orgânicos para compor a fase orgânica e ferrita de cobalto para compor a fase inorgânica, e avaliar a eficiência dos materiais obtidos na remoção de Ibuprofeno presente em água.

2.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Sintetizar um híbrido magnético utilizando amostra de aguapé *in natura*;
- Sintetizar um material híbrido magnético utilizando água com elevado teor de matéria orgânica natural(MON);
- Caracterizar os híbridos magnéticos, utilizando as técnicas de espectroscopia de absorção na região do infravermelho e Difração de raios X;
- Avaliar a influência do pH na capacidade adsortiva dos materiais na adsorção de ibuprofeno;
- Realizar estudos cinéticos e análise da isoterma de adsorção para os materiais sintetizados;
- Realizar ciclos de reutilização para os materiais sintetizados.

3. MATERIAIS E MÉTODOS

3.1 COLETAS

3.1.1 Pré-tratamento da biomassa

A aguapé (*Eichhornia crassipes*) foi fornecida pelo grupo de pesquisa de Petróleo e Energia da Biomassa (PEB) da Universidade Federal de Sergipe (UFS), coletada no Açude Macela na cidade de Itabaiana/SE. Na coleta, a touceira da planta foi suspensa até a superfície, e as raízes foram removidas e descartadas. Para o presente estudo utilizou-se apenas as folhas e caule. Estes foram secos à temperatura ambiente e triturados usando um moinho de facas, para obtenção de tamanho de partículas uniformes e homogêneas, e foi nomeada de AGIN.

3.1.2 Coleta da água rica em MON

A água com alto teor de MON utilizada na síntese foi coletada na Cachoeira do Cipó, Parque Nacional Serra de Itabaiana/SE, sendo transportada ao laboratório em vasos de polietileno, previamente descontaminados, sob refrigeração à temperatura de aproximadamente 4°C.

3.2 SÍNTESE DOS MATERIAIS HÍBRIDOS MAGNÉTICOS

3.2.1 Síntese do AGMG

A síntese do material híbrido magnético foi realizada segundo a metodologia de Culita *et al.* [99] com algumas modificações. Assim, 10,1 g de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e 2,97 g de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ foram transferidos para um béquer contendo 100 mL de água destilada e mantido sob agitação mecânica constante até dissolução dos reagentes. Em seguida, foi adicionado 6,0 g de aguapé *in natura* e o sistema permaneceu sob agitação até a completa homogeneização. Posteriormente, o meio foi basificado, gradualmente com solução de NaOH 1 mol L⁻¹ até atingir o pH 10 mantendo-se o sistema sob agitação constante por 30 minutos.

Após a formação do gel o sistema foi aquecido a uma temperatura de 100°C/24h para eliminação da água e obtenção do xerogel. O material obtido foi lavado com água deionizada, em seguida seco, homogeneizado e nomeado de AGMG.

3.2.2 Síntese do MONG

Foram transferidos 13,5 g de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ e 5,94 g de $\text{CoCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ para um béquer contendo 200 mL de água com elevador teor em MON e o sistema mantido sob agitação mecânica constante até a completa dissolução. Em seguida, o meio foi basificado gradualmente com solução aquosa de NaOH 1,0 mol.L⁻¹ até atingir o pH 10. Posteriormente, o sistema permaneceu sob agitação mecânica constante por 30 minutos, logo após, foi aquecido a uma temperatura de 100°C/24h para eliminação da água e obtenção do xerogel. O material obtido foi lavado com água deionizada a fim de eliminar o excesso de cloreto de sódio gerado, em seguida seco em estufa a 60°C e homogeneizado, e nomeado de MONG.

3.3 QUANTIFICAÇÃO DO IBUPROFENO

A quantificação do ibuprofeno (IBU) foi realizada no espectrofotômetro (UV/Vis) da Shimadzu, modelo UV-1800. Inicialmente foi realizada a varredura de 200 a 400 nm da solução de IBU 10 mg L⁻¹ em água Milli-Q para identificação do comprimento de onda de maior absorbância (220 nm) [100]. Em seguida foi construída uma curva de calibração com as seguintes níveis de concentrações 0.01, 0.50, 2.00, 4.00, 6.00, 8.00, 15.0, 20.0 mg L⁻¹, *Figura 5*. E todas as leituras foram realizadas em triplicata.

3.4 CARACTERIZAÇÕES DOS MATERIAIS ADSORVENTES

3.4.1 Difração de Raios X (DRX)

As medidas de difração por raios X foram realizadas em difratômetro da Rigaku Ultima+ RINT 2000/PC instalado no Departamento de Física– UFS, à

temperatura ambiente, no modo de varredura contínua usando radiação Co K α , operando no regime de 40 kV/40 mA, num intervalo de 10° a 80° com velocidade de 1°/min. A identificação das estruturas cristalinas obtidas foi realizada por comparação com padrões do banco de dados ICSD (Inorganic Crystal Structure Data base).

3.4.2 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho (FTIR)

Os espectros de FTIR das amostras foram obtidos em pastilhas de KBr (amostra: KBr; relação de 1:100) (Varian 640 IR), disponível no CLQM - UFS. As amostras foram previamente secas e o espectro varrido de 4000 e 400 cm⁻¹, utilizando-se resolução de 4 cm⁻¹, com aquisição de 32 scans por amostra e empregando-se o espectro do KBr puro como background.

3.5 AVALIAÇÕES DA EFICIÊNCIA DOS MATERIAIS HÍBRIDOS NA REMOÇÃO DE IBUPROFENO.

3.5.1 Ensaios da influência do pH

Avaliou-se a influência do pH da solução na capacidade adsorptiva dos materiais na remoção de ibuprofeno, variando o pH de 2 a 7 com soluções de NaOH e/ou HCl (0,1 a 1 mol L⁻¹). Os testes foram conduzidos em erlenmeyer utilizando 10,0 mL de uma solução aquosa de ibuprofeno, com concentração inicial de 10,0mg L⁻¹ e 100 mg do adsorvente sob agitação constante de 150 rpm. Em seguida, os materiais adsorventes foram separados da solução, com a aproximação de um ímã de neodímio. Após essa etapa, a concentração do ibuprofeno foi determinada em um espectrofotômetro UV/VIS em 220 nm. A solução controle foi preparada sem os adsorventes, para os diferentes valores de pH, e os experimentos foram realizados em triplicata, e a leitura realizada no mesmo comprimento de onda. As medidas foram realizadas no CLQM-UFS. Os resultados obtidos foram expressos em termos de porcentagem de remoção, calculados pela equação 1, onde C_i e C_f são concentrações iniciais e finais, respectivamente, do ibuprofeno na solução.

$$Remoção = \left[\frac{C_i - C_f}{C_i} \right] \times 100 \quad Eq.(1)$$

Em termos de quantidade adsorvida, a remoção foi calculada empregando a equação 2, em que q_e é a quantidade adsorvida do IBU (mg g^{-1}), C_i e C_e são as concentrações inicial e no equilíbrio do IBU (mg L^{-1}), respectivamente; m é a massa do adsorvente (g) e V é o volume da solução (L).

$$q_e = \frac{(C_i - C_e)V}{m} \quad Eq.(2)$$

3.5.2 Ensaios cinéticos

Os ensaios cinéticos foram realizados em erlenmeyer com 100 mg dos adsorventes e 10,0 mL da solução aquosa de ibuprofeno 10 mg L^{-1} , o pH foi ajustado de acordo com os resultados do item 3.5.1, ou seja, aquele que apresentou maior porcentagem de remoção. Os ensaios foram realizados sob agitação constante a 150 rpm e temperatura de $25 \pm 0,2^\circ\text{C}$. As amostras foram retiradas em tempos preestabelecidos, distribuídos em 120 minutos. Após o intervalo de tempo, os adsorventes foram separados da solução, seguindo o procedimento descrito no item 3.5.1. Em seguida, a concentração do ibuprofeno foi determinada por espectrofotômetro UV/VIS em 220 nm. A solução controle foi preparada sem os materiais adsorventes, e os experimentos foram realizados em duplicata. As medidas foram realizadas no CLQM-UFS.

Para compreender a cinética de adsorção e os mecanismos envolvidos no processo, foram criados vários modelos matemáticos, que descrevem as interações envolvidas na cinética de adsorção [101, 102]. Dentre os modelos destacam-se o de pseudo-primeira ordem e pseudo-segunda ordem, os quais foram aplicados para correlacionar os dados de adsorção para o ibuprofeno.

O modelo de pseudo-primeira ordem descreve que a velocidade de adsorção do adsorbato em relação ao tempo é diretamente proporcional à diferença da concentração de equilíbrio e a quantidade de adsorbato adsorvido. A forma linearizada da equação que descreve o modelo é apresentada na equação 3 [103].

$$\log(q_e - q_t) = \log q_e - \frac{k_1}{2.303} t \quad \text{Eq.(3)}$$

Onde q_t e q_e são as quantidades adsorvidas (mg g^{-1}) no tempo de equilíbrio, k_1 é a constante de primeira ordem e t o tempo do estudo [139]. As constantes k_1 e q_e podem ser calculadas a partir da inclinação e intersecção da reta do gráfico linear $\log(q_e - q_t)$ versus t , respectivamente [102, 104].

O modelo pseudo-segunda ordem considera que a velocidade da reação depende da quantidade do adsorbato, adsorvido na superfície do adsorvente e da quantidade adsorvida no equilíbrio [105]. A equação linearizada do modelo de pseudo-segunda ordem é apresentada na equação 4.

$$\frac{t}{q_t} = \frac{1}{k_2 q_e^2} + \frac{t}{q_e} \quad \text{Eq.(4)}$$

Onde q_t e q_e são as quantidades adsorvidas no tempo e no equilíbrio, respectivamente, t é o tempo no estudo e k_2 representa a constante cinética de segunda ordem [105]. Para determinar as constantes k_2 e q_e plota-se um gráfico linear de t / q_t versus t como descrito na equação 4.

3.5.3 Isotermas de adsorção

Os ensaios foram realizados em erlenmeyer com 100 mg dos adsorventes magnéticos e 10,0 mL da solução do ibuprofeno em concentrações variadas (5, 10, 20, 40, 60 e 80 mg L^{-1}), que foram obtidas a

partir da diluição da solução estoque do ibuprofeno (4000 mg L^{-1}), preparada a partir da dissolução de um comprimido de 400 mg em 100 mL de etanol. As amostras foram mantidas sob agitação constante de 150 rpm à $25 \pm 0,2 \text{ }^{\circ}\text{C}$ até o tempo de equilíbrio, determinado no item 3.5.2. Em seguida, os adsorventes foram separados da solução, seguindo os procedimentos descritos no item 3.5.1. A concentração do ibuprofeno foi determinada por espectrofotômetro UV/VIS em 220 nm. A solução controle foi preparada sem o material adsorvente, e os experimentos foram realizados em duplicata.

Para avaliar os dados das isotermas obtida usando os adsorventes e compreender os mecanismos de adsorção, foram aplicados dois modelos matemáticos, o Freundlich e o de Langmuir.

O modelo proposto por Freundlich foi um dos primeiros a equacionar a relação entre a quantidade de material adsorvido e a concentração do material na solução em um modelo com características empíricas. Este modelo empírico pode ser aplicado a sistemas não ideais, em superfícies heterogêneas e adsorção em multicamadas [106].

O modelo considera o sólido heterogêneo, ao passo que aplica uma distribuição exponencial para caracterizar os vários tipos de sítios de adsorção, os quais possuem diferentes energias adsorptivas. A isoterma de Freundlich é representada pela equação 5 [107].

A equação da isoterma de Freundlich assume a forma:

$$q_e = K_f (C_e)^{1/n} \quad \text{Eq. (5)}$$

A equação acima pode ser expressa na forma linearizada, aplicando o logaritmo em cada lado, tornando-a:

$$\log q_e = \log K_f + \frac{1}{n} \log C_e \quad \text{Eq. (6)}$$

Onde q_e é a quantidade adsorvida no equilíbrio (mg g^{-1}); C_e é a concentração da solução no equilíbrio; K_f e n são constantes da isoterma de Freundlich, relacionada com capacidade máxima de adsorção do adsorvente por unidade de concentração no tempo de equilíbrio e intensidade de adsorção, respectivamente, e podem ser determinadas a partir de regressão linear, em um gráfico de q_e *versus* $\log C_e$ que fornecerá uma inclinação de $1/n$ e um intercepto $\log K_F$ [108].

Segundo Rathet al. [109] a constante de Freundlich, n , avalia a interação do adsorvente com o adsorbato no processo de adsorção. Em geral, uma adsorção favorável tende a ter um valor de n entre 1 e 10. Quanto maior o valor de n (menor valor de $1/n$), mais forte a interação entre o adsorbato e o adsorvente. Por outro lado, quando o valor $1/n$ for igual a 1, isso indica que a adsorção é linear, ou seja, as energias são idênticas para todos os sítios de adsorção. Quando o valor de $1/n$ for maior do que a unidade, o adsorvente tem maior afinidade pelo solvente, sugerindo que há uma forte atração intermolecular entre os dois [106].

Para a isoterma o Langmuir o modelo admite, em linhas gerais, que a superfície do sólido contém um número definido de sítios de adsorção, sendo que cada sítio poderá adsorver somente uma molécula; há a formação de monocamada na superfície, a qual estabelece o valor para q_{max} ; não há interação entre as moléculas vizinhas; todos os sítios são homogêneos e uniformes, isto é, a energia é distribuída de maneira igual em relação a todos os sítios de adsorção. Este modelo de isoterma é representado pela Equação 7 e na forma linearizada pela Equação 8 [3, 107].

$$q_e = \frac{q_{max} K_L C_e}{1 + K_L C_e} \quad \text{Eq.(7)}$$

$$\frac{C_e}{q_e} = \frac{1}{q_{max}} C_e + \frac{1}{K_L q_{max}} \quad \text{Eq.(8)}$$

Onde q_e é a quantidade adsorvida no equilíbrio (mg g^{-1}); C_e é a concentração da solução no equilíbrio; q_{max} e K_L são constantes da isoterma de Langmuir, relacionada com capacidade máxima de adsorção e energia de adsorção, respectivamente, e podem ser calculadas a partir da intersecção e inclinação da reta do gráfico linear C_e / q_e versus C_e .

3.5.4 Ciclos de adsorção

Avaliou-se a capacidade de reutilização dos materiais adsorventes sem o processo de dessorção. Para isso, utilizou-se uma solução de concentração inicial de $10,0 \text{ mg L}^{-1}$ de IBU. Esses testes foram realizados em erlenmeyer utilizando $10,0 \text{ mL}$ da solução de IBU e 100 mg do adsorvente, sendo conduzidos sob agitação constante de 150 rpm por 10 min para o AGMG e 30 minutos para o MONG, à $25 \pm 0,2 \text{ }^\circ\text{C}$, em $\text{pH } 3$ (AGMG) e $\text{pH } 2$ (MONG). Em seguida, o material adsorvente foi separado da solução com aproximação de um ímã de neodímio, depois foi levado à estufa a 30°C , e após está totalmente seco, foi reinserido em um novo ciclo de adsorção. Esse procedimento foi realizado em 6 ciclos de adsorção.

4. RESULTADOS E DISCUSSÃO

4.1. QUANTIFICAÇÃO DO IBUPROFENO

A Figura 5 apresenta a curva de calibração obtida por espectrofotometria UV-Vis, $\lambda = 220 \text{ nm}$, para o IBU em água milli-Q, com a respectiva equação de reta e o coeficiente de determinação (R^2). A linearidade é a capacidade de uma metodologia analítica de demonstrar que os resultados obtidos são diretamente proporcionais à concentração do analito na amostra, dentro de um intervalo especificado. O coeficiente de determinação obtido foi igual a $0,9972$, correspondendo ao valor mínimo recomendado pela ANVISA de 0.99 (Consulta Pública nº 129, de 12 de fevereiro de 2016).

A figura 6 apresenta o espectro e absorbância do ibuprofeno para diferentes concentrações, podendo ser observado que o comprimento de onda máximo está localizado em 220 nm , confirmando a eficiência da quantificação

do método, tendo em vista que coincide com o comprimento de onda máximo do ibuprofeno observado na literatura.

Figura 5: Curva de calibração absorbância versus concentração (mg L^{-1}) do ibuprofeno em água milli-Q obtida por espectrofotometria UV-Vis a 220 nm.

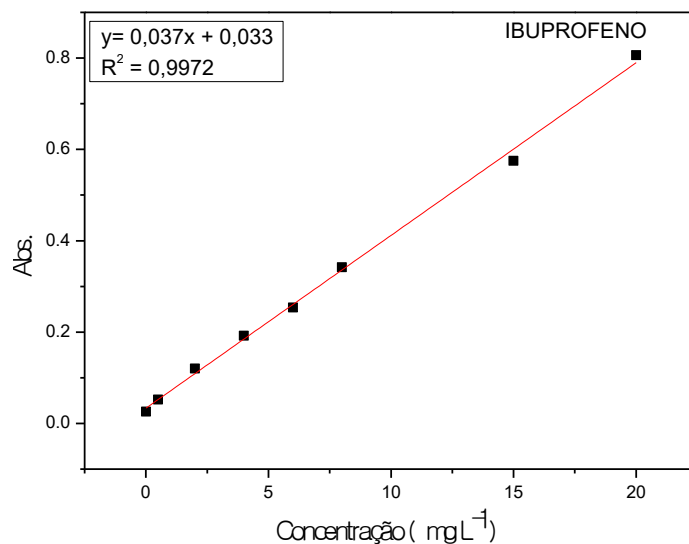
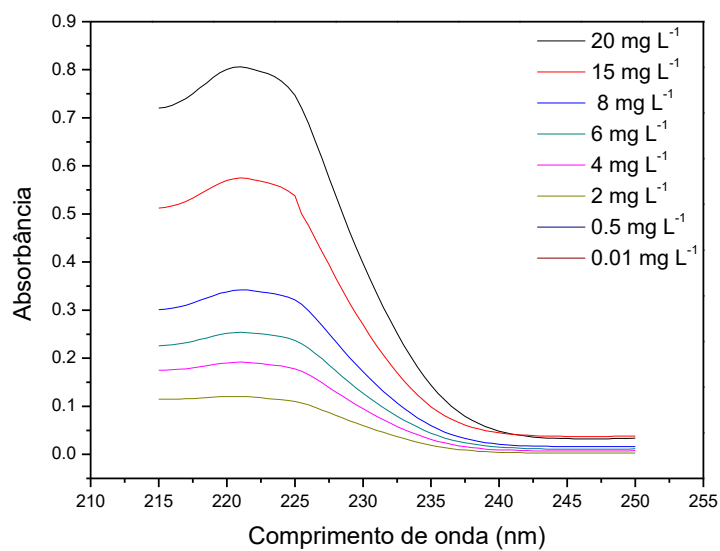


Figura 6: Espectro de absorbância do ibuprofeno para as diferentes concentrações obtidas por espectrofotometria UV-Vis a 220 nm.



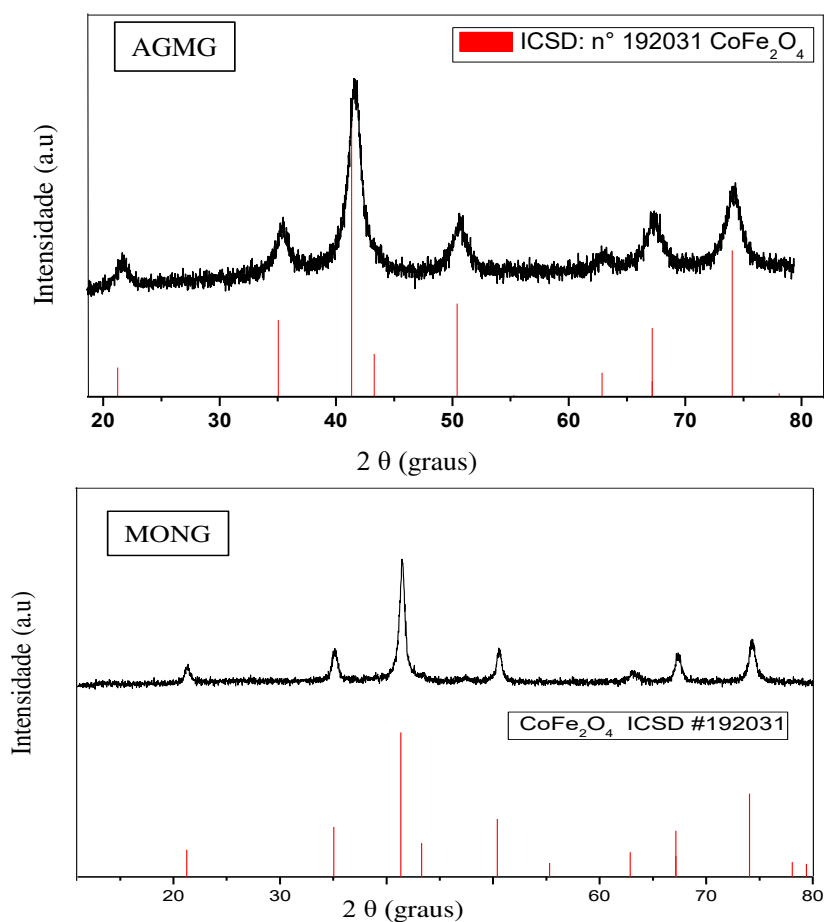
4.2. CARACTERIZAÇÕES DA AMOSTRA

4.2.1 Difração de Raios X (DRX)

A análise de DRX foi empregada para confirmar a identidade da fase ferrita de cobalto nos materiais sintetizados. A Figura 7 apresenta os padrões de DRX dos materiais híbridos AGMG e MONG. Verifica-se que os picos de difração dessas amostras estão em concordância com os dados de difração do padrão disponível na base de dados ICSD de nº 192031 (Inorganic Crystal Structure Data base) constatando que houve a formação da referida fase para todas as condições estudadas. A ausência de outros picos de difração indica a eficácia da rota sugerida na síntese da ferrita de cobalto nos materiais, a qual foi obtida sem etapa de calcinação, diferentemente das rotas tradicionais que exigem solventes de elevados custo e toxicidade, bem como tratamento térmico em altas temperaturas para obtenção da fase ferrita de cobalto.

Os difratogramas mostraram linhas de base ruidosas, devido ao conteúdo de matéria orgânica dos materiais.

Figura 7: Padrões de difração de raios X dos híbridos AGMG, MONG em comparação com a carta ICSD nº 192031 (ferrita de cobalto).



4.2.2 Espectroscopia de absorção na região do infravermelho

4.2.2.1 AGMG

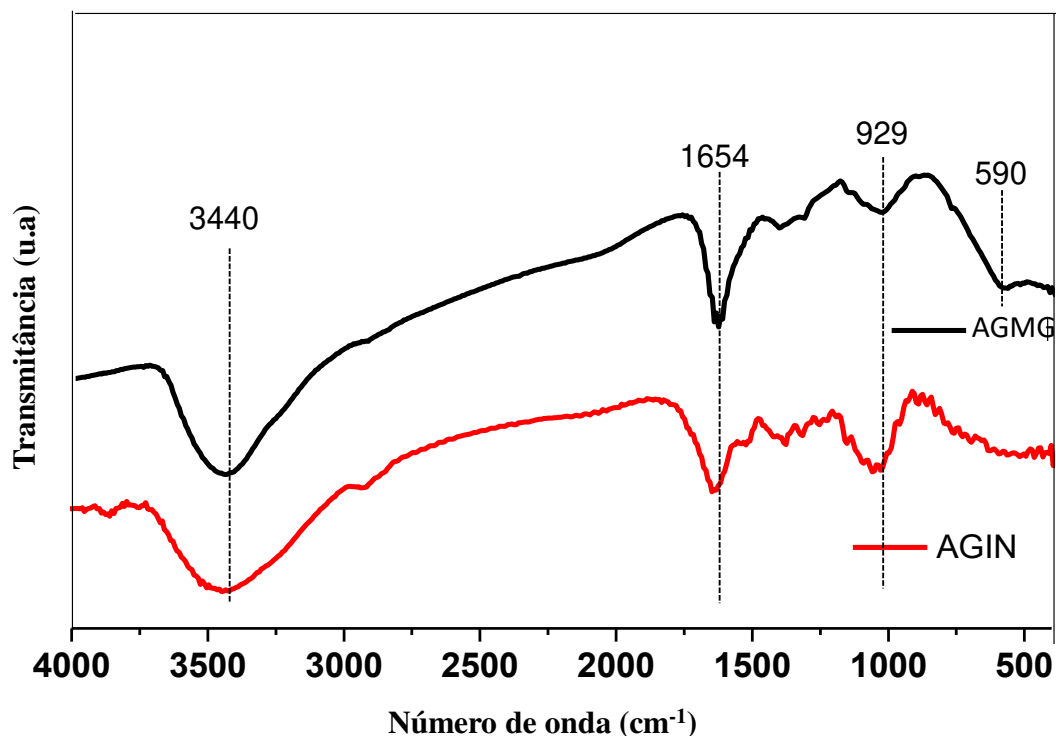
A espectroscopia de absorção na região do infravermelho foi aplicada para auxiliar na caracterização química dos adsorventes com a identificação dos grupos funcionais presentes na superfície. A *Figura 8* mostra os espectros de infravermelho dos adsorventes, aguapé *in natura* (AGIN) e híbrido magnético (AGMG).

No espectro do AGIN observa-se uma banda larga na região de 3440 cm^{-1} atribuída ao estiramento de grupos OH ligados intermolecularmente, podendo ser oriundos de álcoois, fenóis e água adsorvida [111]. A banda observada em 1654 cm^{-1} é atribuída ao estiramento C=C de grupos aromáticos existentes na lignina [112]. A banda na região de 1506 cm^{-1} trata-se do alongamento da ligação C-O e a banda em 929 cm^{-1} é referente desdobramentos da ligação C-H da hemicelulose, lignina, e celulose, presente na composição de biomassas lignocelulósicas, como o aguapé [113]. Segundo Yi-Li Lin. [114] a aguapé possui em sua composição grupos funcionais como hidroxilas e carbonilas que atuam na adsorção de fármacos. Assim, esses dados evidenciam possível potencial da biomassa aguapé como adsorvente.

No espectro do AGMG, ver *Figura 6*, observa-se as mesmas bandas detectadas no espectro da biomassa *in natura* e novas bandas referentes à ferrita de cobalto. Segundo Avazpouret al. [36] e Mehrabi e Dil [35] a presença de banda na região de $500\text{ a }600\text{ cm}^{-1}$ trata-se do estiramento da ligação Fe-O da ferrita de cobalto (CoFe_2O_4). Portanto, o espectro do híbrido apresenta bandas características da biomassa e da ferrita, confirmando a eficiência da síntese na obtenção do híbrido magnético.

Diferenciando de outras sínteses que utilizam solventes orgânicos, os quais são caros e tóxicos, e tratamento térmico em altas temperaturas, dificultando a produção em escala industrial [115,88], a rota seguida neste trabalho utiliza água destilada como único solvente e a biomassa *in natura* para compor a fase orgânica do híbrido, além de não empregar tratamento térmico.

Figura 8-Espectro de absorção na região de infravermelho dos adsorventes: AGIN, AGMG.

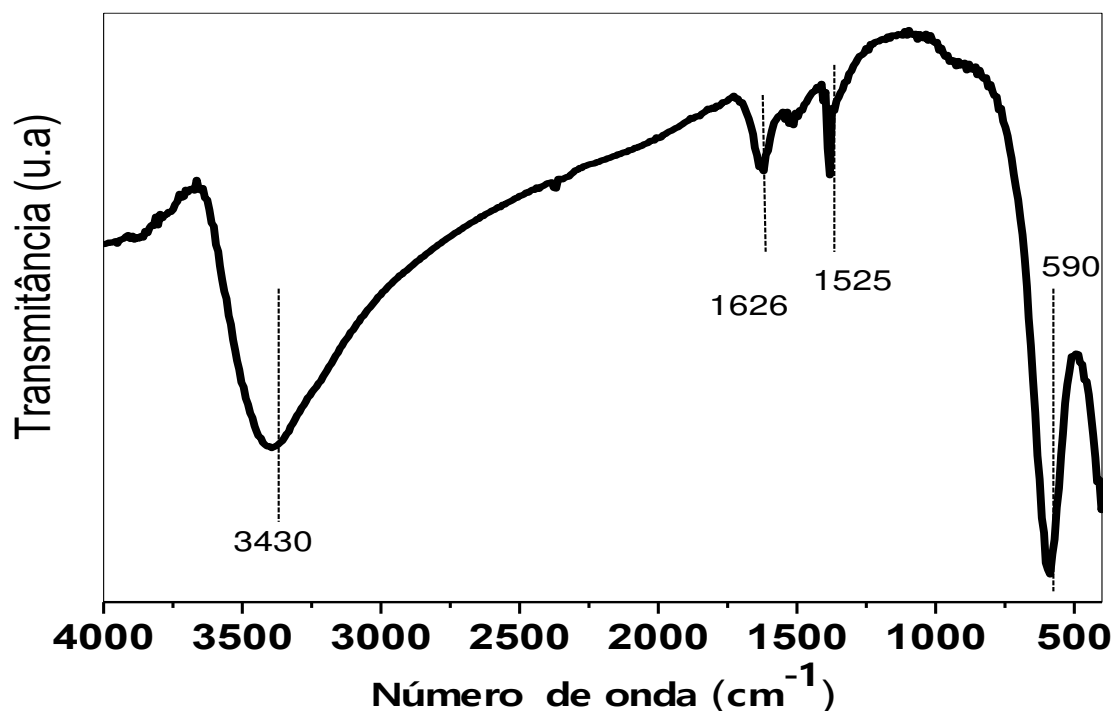


4.2.2.2 MONG

A *Figura 9* ilustra o espectro de infravermelho registrado para o material híbrido MONG. Nele é possível observar que no espectro se encontram bandas intensas e largas na região de 3430 cm^{-1} que são relacionadas ao estiramento de grupos O-H, indicando a presença de álcoois, água, fenóis e ácidos carboxílicos. As bandas em 2370 e 2321 cm^{-1} são atribuídas ao gás carbônico presente no ar. A banda constatada em 1626 cm^{-1} é atribuída ao estiramento da ligação C=C relacionada ao grupo aromático, podendo ser também atribuída aos grupos carboxílatos. A banda em 1525 cm^{-1} é referente ao estiramento assimétrico de COO^- proveniente da desprotonação dos grupos carboxílatos, que são característicos da matéria orgânica natural [116, 117]. O espectro indica uma banda de absorção em torno de 596 cm^{-1} destinada ao estiramento da ligação Fe-O característico das ferritas [99].

Os dados evidenciam a presença da MON na estrutura do híbrido. Resultado, que pode proporcionar propriedades magnéticas / adsorventes diferenciadas para o material em estudo.

Figura 9-Espectro de absorção na região do infravermelho do adsorvente MONG.



4.3 ENSAIOS DE REMOÇÃO

4.3.1 *Ensaio da influência do pH*

O pH é um parâmetro de grande influência na remoção de poluentes orgânicos, por afetar significativamente as propriedades da superfície do adsorvente, e por ocasionar alterações químicas no poluente gerando uma maior ou menor afinidade [20,114,118].

Inicialmente foram realizados testes de pH em 30 minutos para os dois adsorventes com o intuito de identificar qual o melhor tempo para proceder as adsorções. Foi observado que para o AGMG obteve-se uma remoção de 100% e para o MONG uma remoção de 86% do IBU. Posteriormente foram feitos

testes de pH usando o adsorvente AGMG em tempo menores, com o objetivo de otimizar o método, com isso foi observado que para o AGMG 5 minutos eram suficientes.

A Figura 10 mostra o percentual de adsorção do ibuprofeno empregando os materiais híbridos obtidos em função do pH. Observa-se maiores taxas de remoção nos valores de pH mais ácidos, com percentuais de remoção de 91% para o AGMG em 5 minutos e 86 % para o MONG em 30 minutos. Na figura 10a e 10b observa-se que foi não plotado nos gráficos da remoção do IBU em função do pH 2, 7, 8 (Figura 10a) e pH 8 (Figura 10b). Pois para estes valores de pH 7 e 8 já não se observaram capacidade de remoção dos adsorventes. Para o AGMG, em pH 2 houve um deslocamento do pico de absorbância, por isso não foram realizados testes neste pH, já que o ibuprofeno estaria sofrendo alguma alteração na sua estrutura. Na figura 11 observa-se o espectro de UV- Vis para as soluções controle de ibuprofeno no pH 2 e 3, com o intuito de comprovar que a mudança de pH não modificaria o comprimento de onda máxima da análise.

Figura 10 - Porcentagem de remoção do IBU em função do pH. Condições: 10,0 mL IBU (10 mg L^{-1}), 100 mg do adsorvente, 150 rpm e $25 \pm 0,2 \text{ }^{\circ}\text{C}$, tempo :5 minutos(AGMG), 30 minutos(MONG).

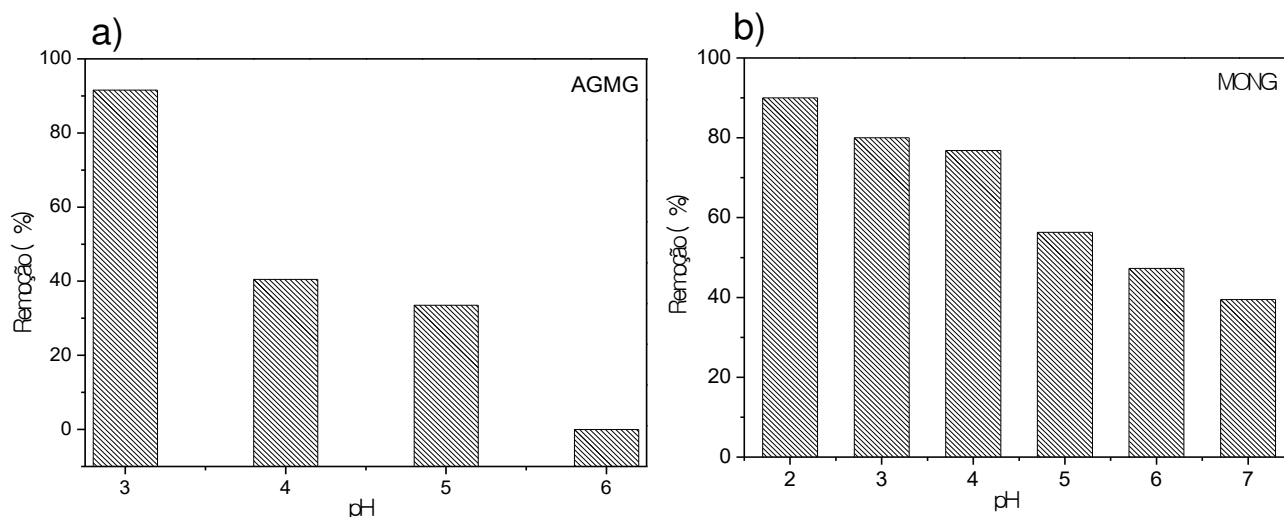
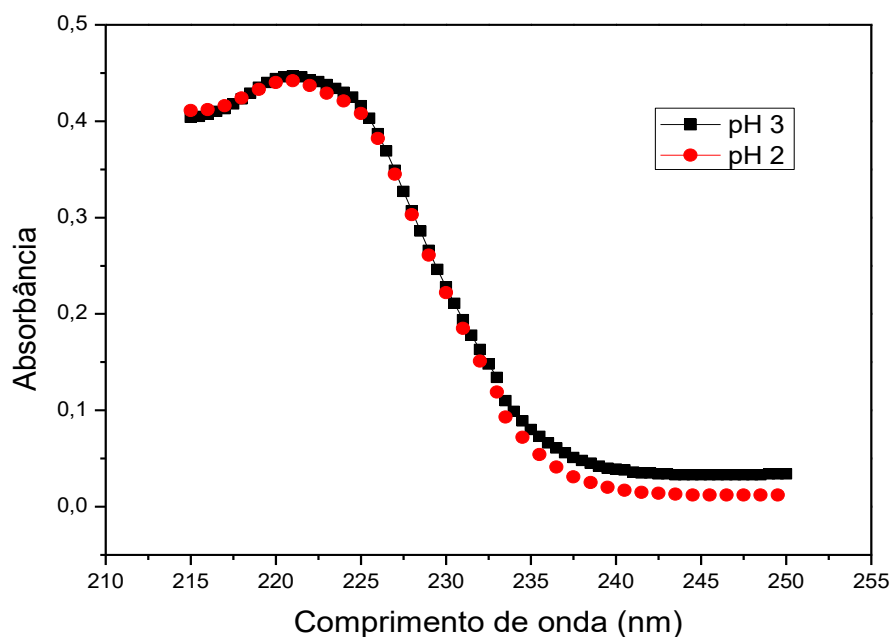


Figura 11 – Espectro de absorvância das soluções controle de Ibuprofeno. Condições: IBU 10 mg L⁻¹, pH 2 e 3.

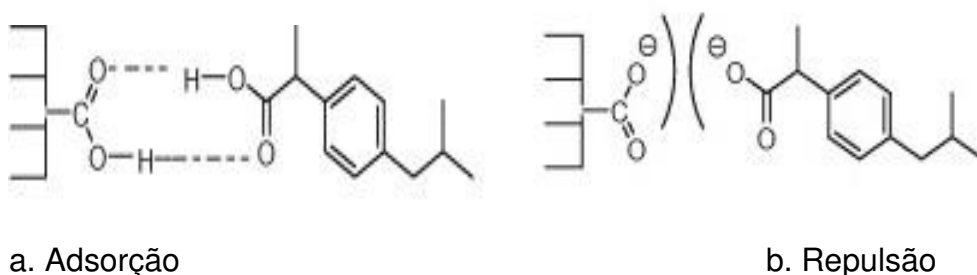


Os espectros de FTIR evidenciam bandas referentes a grupos hidroxilas e carboxilatos presentes nos dois adsorventes, que em valor de pH ácido encontram-se protonados [119]. Logo, a maioria dos sítios dos adsorventes encontra-se disponíveis para interagirem com as moléculas de ibuprofeno que se encontram predominantemente na forma molecular. Deste modo a adsorção aumenta significativamente, considerando que os sítios ativos ficam disponíveis para interagir com as moléculas de IBU [120]. Diversos trabalhos na literatura descrevem a adsorção de ibuprofeno em água a partir de adsorventes variados e definem como mecanismos de adsorção, ligações de hidrogênio, interação π - π e hidrofóbicas os quais são fortemente afetados pelo pH do meio [89,121,122].

Estudos prévios mostraram que tanto adsorventes carboxilados como hidroxilados possuem altas capacidades de adsorção para moléculas orgânicas com grupos funcionais contendo oxigênio, devido a interações superficiais aumentadas entre o adsorvente e as moléculas alvo em função do pH [112,123,124].

Quando o pH da solução é menor que 4, os grupos carboxilatos superficiais do adsorvente encontram-se protonados, assim as moléculas de ibuprofeno são eficientemente presas na superfície do adsorvente, devido à formação de ligação de hidrogênio entre os grupos -COOH das moléculas neutras do ibuprofeno e os grupos hidroxilas e carboxilatos protonados dos adsorventes, juntamente com fortes interações π - π e hidrofóbicas entre os anéis dos adsorventes e do adsorvato [122]. Este mecanismo está representado na *Figura 12a*.

Figura 12-Esquema do possível modelo de adsorção e repulsão das moléculas de ibuprofeno pelo material híbrido.



Fonte: Bakr *et al.* 2016 [122] .

Em $\text{pH} > 4,5$ tanto a superfície do ibuprofeno como a dos adsorventes tornam-se, cargas negativamente diminuindo a adsorção do IBU aniônico, em razão das repulsões eletrostáticas, como apresentado na *Figura 11b*. Esse comportamento foi observado no estudo de pH para os dois adsorventes. A adsorção foi mínima para os adsorventes analisados nos experimentos em pH7.

Resultado similar foi reportado por Ali *et al.* 2019 [125] que estudaram a remoção de ibuprofeno por carvão ativado funcionalizado em água deionizada, e constataram que a maior capacidade de adsorção foi obtida em pH ácido enquanto que em valores alcalinos ocorriam a repulsão eletrostática diminuindo a remoção do analito.

Campo-Pérez *et al.* 2019 [126] avaliaram a capacidade adsorptiva do biochar de sementes de pimentão para remover o ibuprofeno em água, e observaram que a diminuição do pH da solução permitiu a protonação de

grupos funcionais, como ácidos carboxílicos, o que segundo eles favoreceram a interação entre o adsorvente e o adsorbato por ligação de hidrogênio com o ibuprofeno, e conseqüentemente, aumento da adsorção.

Diversos trabalhos na literatura descrevem a adsorção de poluentes orgânicos com adsorventes derivados de biomassa, esses trabalhos definem variados mecanismos de adsorção, porém todos são influenciados pelo pH do meio [3,20,114,118].

Assim a capacidade adsortiva dos adsorventes na remoção do IBU depende da protonação dos grupos funcionais na superfície que é consequência do pH do meio. Além disso, destaca-se a alta eficiência do adsorvente AGMG em um curto espaço de tempo, o qual apresentou maior capacidade adsortiva nos valores de pH ácido. Esses resultados evidenciam o potencial tecnológico dos adsorventes estudados no tratamento de águas residuárias contaminadas com o ibuprofeno.

4.3.2 Ensaios cinéticos

A cinética de adsorção determina a velocidade que o adsorbato é transferido para a superfície do adsorvente, avaliando a eficiência do processo. Também permite compreender os possíveis mecanismos envolvidos na adsorção [127, 128].

O estudo cinético foi realizado para os adsorventes AGMG e MONG, ajustando o pH da solução inicial do IBU para 3 e 2 respectivamente. As Figuras 13 e 14 apresentam as porcentagens de remoção do IBU em função do tempo para os adsorventes. Na Figura 13 observa-se uma alta capacidade de remoção do ibuprofeno nos primeiros minutos, atingindo o equilíbrio rapidamente, em apenas 10 minutos, o que pode estar associado à grande concentração de sítios ativos disponíveis inicialmente [120]. Na figura 14 nota-se que nos primeiros 20 minutos ocorre uma rápida remoção, também relacionado com a grande concentração de sítios ativos disponíveis inicialmente na superfície do adsorvente [120]. Depois a velocidade diminui até atingir o equilíbrio. O estudo cinético demonstrou que nos primeiros 5 minutos o AGMG apresentou uma capacidade de remoção superior a 90% e o MONG uma

capacidade superior a 70% (Figura13), evidenciando o grande potencial desses materiais, na remoção do IBU, pois uma alta remoção em um curto intervalo também demonstra o potencial tecnológico do adsorvente, para uma aplicação real, visto que quanto menor o tempo que o poluente permanece no ambiente, menor o desequilíbrio ambiental provocado.

Observa-se que o equilíbrio foi atingido em curto intervalo de tempo (10 min para o AGMG e 30 min para o MONG), destacando a alta eficiência dos adsorventes para a remoção do IBU.

Figura 13-Estudo cinético de adsorção do IBU.

Condições: 10,0mL IBU (10 mgL^{-1}), 100 mg do AGMG, 150 rpm e 25°C pH 3.

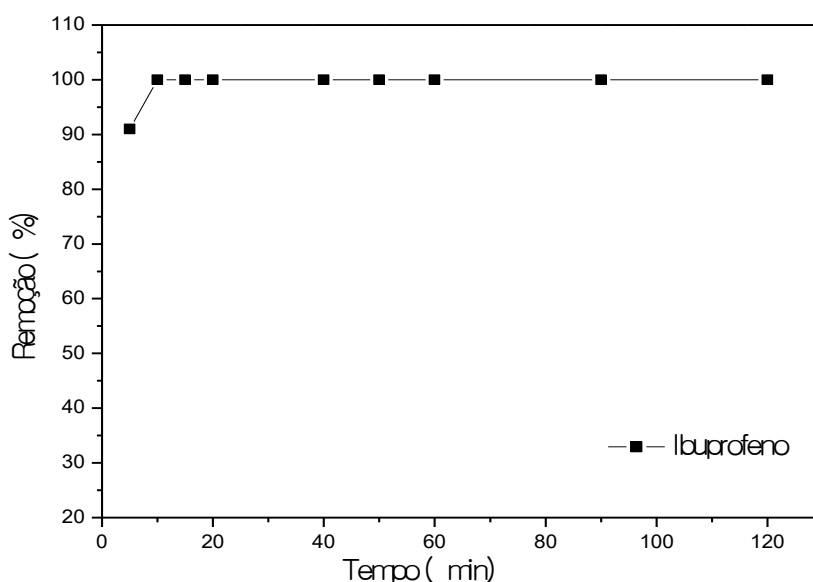
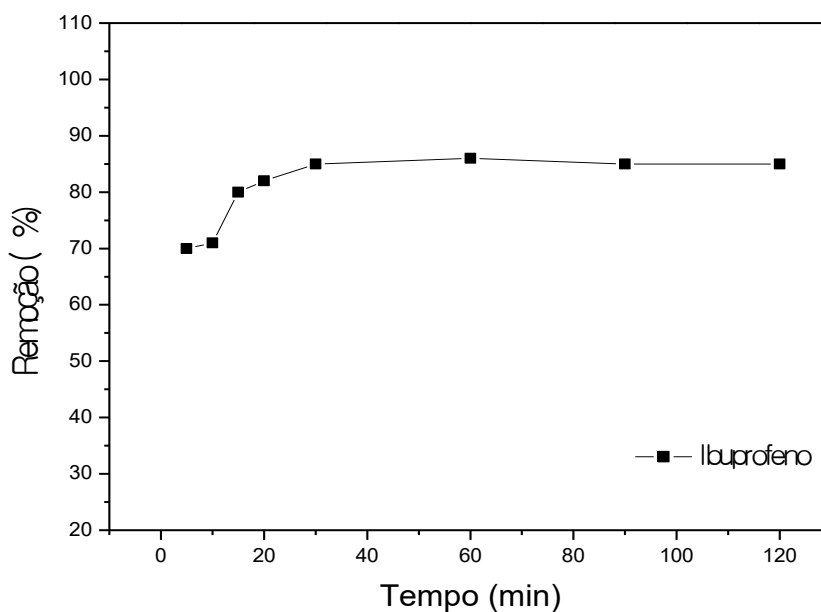


Figura 14-Estudo cinético de adsorção do IBU.

Condições: 10 mL IBU (10 mgL^{-1}), 100 mg do MONG, 150 rpm e 25°C pH 2



Os valores de tempo de equilíbrio, capacidade de adsorção, q_e , e remoção (%) obtida pelos adsorventes (AGMG e MONG) estão apresentados na Tabela 5, destacando-se a alta eficiência do AGMG e MONG para a remoção do ibuprofeno. Sendo assim materiais promissores para a remoção de poluentes orgânicos em águas.

Tabela 5. Valores do tempo de equilíbrio (t_{eq}), capacidade de adsorção (q_{ads}) e remoção (%) do ibuprofeno pelos adsorventes AGMG e MONG.

Adsorventes	$q_e(\text{mg g}^{-1})$	$T_{eq}(\text{min})$	Remoção (%)
AGMG	1,02	10	100
MONG	0,89	30	85

Comparando-se os resultados do estudo cinético do AGMG e MONG para remoção do ibuprofeno com alguns dados encontrados na literatura apresentados na Tabela 6, é notável que os adsorventes produzidos demonstraram um ótimo desempenho na remoção do fármaco, e com capacidade de aplicação em amostras reais.

Tabela 6 – Comparação das condições empregadas e resultados alcançados por diversos adsorventes na remoção do ibuprofeno.

Analito	Conc.inicial (mg L^{-1})	Volume (mL)	Massa do adsorvente (mg)	Adsorvente	Tempo (min)	Remoção %	Ref
IBU	20,0	50	50	Biochar de casca de feijão mungo	120	99	[57]
IBU	20,0	100	50	Biochar de Parthenium hysterophorus	120	90	[58]
IBU	10,0	100	500	Carvão ativado de Quercus Brantii	120	40	[113]
IBU	50,0	30	500	Biochar de bagaço de cana	120	91	[119]
IBU	10,0	10	100	AGMG	10	100	Este trabalho
IBU	10,0	10	100	MONG	30	86	Este trabalho

Os valores calculados das constantes de velocidade, capacidade de adsorção e coeficientes de determinação (R^2) para o ibuprofeno estão apresentados na Tabela 7. O modelo de pseudo-segunda ordem (*Figura 14*) foi o que melhor descreveu a cinética de adsorção do fármaco estudado com os dois adsorventes, em função dos maiores valores de coeficientes de determinação quando comparados com os de pseudo-primeira ordem. Além disso, os valores de q_e calculados pelo modelo de pseudo-segunda ordem são coerentes com os valores de q_e experimental, significando o melhor ajuste a esse modelo. Assim, pode-se inferir que o mecanismo limitante da velocidade de remoção do ibuprofeno pelos adsorventes AGMG e MONG é a quimissorção, uma adsorção química com estabelecimento de ligações químicas entre a superfície do adsorvente e do adsorvato [129, 130].

Figura 15-Modelo de cinética de pseudo-segunda ordem para adsorção de ibuprofeno por AGMG e MONG.

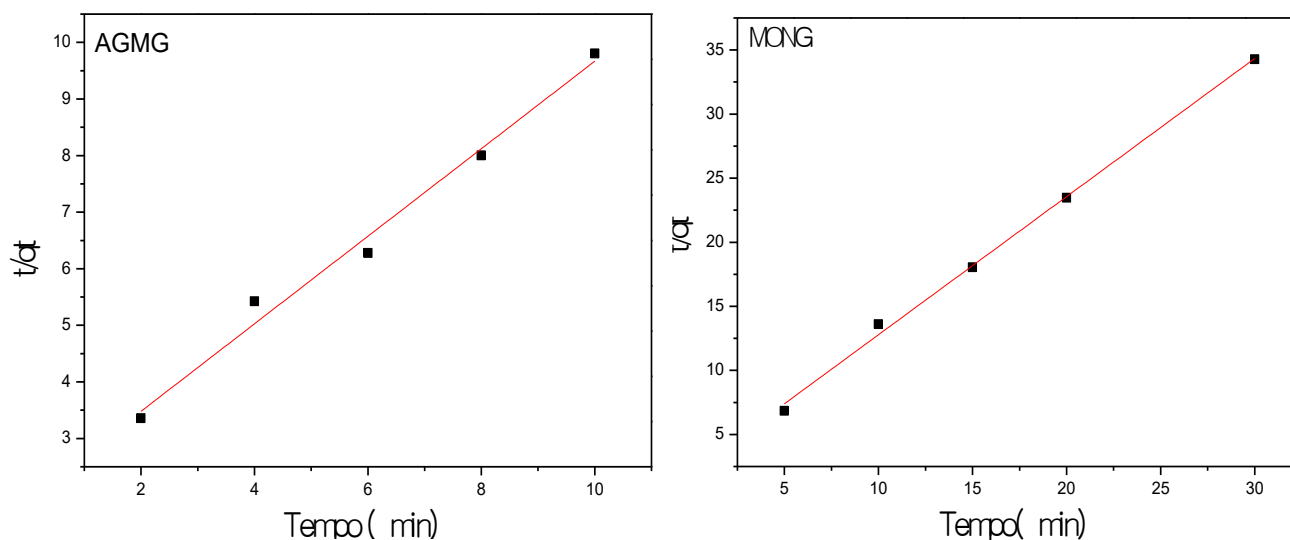


Tabela 7. Parâmetros cinéticos de adsorção do ibuprofeno pelos materiais adsorventes.

		Pseudo- Primeira Ordem			Pseudo- Segunda Ordem		
Adsorventes	q_e	$q_{calc}(mg.g^{-1})$	k_1	R^2	$q_{calc}(mg.g^{-1})$	k_2	R^2
AGMG	1.02	1.57	0,5280	0,9596	1,29	0,3095	0,9879
MONG	0.89	0.29	0.0900	0.9554	0,92	0.5782	0,9977

Para aplicação em amostra real os adsorventes híbridos sintetizados, com propriedades magnéticas apresentam requisitos superiores em comparação aos adsorventes tradicionais, porque solucionam um dos principais desafios da adsorção quando utiliza-se um adsorvente tradicional, em uma situação real, o qual consiste na separação do adsorvente do meio aquoso. Por apresentar propriedades magnéticas, os adsorventes híbridos AGMG e MONG podem ser separados do meio por ação de um campo magnético externo, tornando o processo mais simples e rápido, não necessitando de processos de separação, como a filtração, que eleva os custos da adsorção e gera poluição secundária. Além disso, a capacidade adsorvativa do material AGMG foi suficientemente alta e rápida. Ademais, o referido material é obtido por um processo simples de síntese à temperatura ambiente, tornando-o um adsorvente economicamente viável, diferentemente do biocarvão, que exige um consumo energético e uma estrutura complexa para a sua produção, além da possibilidade de geração de poluentes durante a pirólise da biomassa.

4.3.3 Isoterma de adsorção

As isotermas de adsorção são importantes no entendimento do mecanismo envolvido na adsorção, as quais avaliam a relação da concentração do adsorvato na fase sólida com a concentração do adsorvato na solução em equilíbrio, sob temperatura constante. Descrevendo o comportamento do adsorvente, com intuito de prever sua capacidade máxima

de adsorção, permitindo assim a otimização do processo para uma aplicação em escala industrial [129]. Existem vários modelos de isothermas que descrevem a adsorção, os mais aplicados são o de Freundlich e de Langmuir [131,129].

As Figuras 16 e 17 apresentam os gráficos da capacidade adsortiva dos adsorventes em função da concentração (16a , 17a) e da taxa de remoção em função da concentração (16b ,17b), para o ibuprofeno. Ainda nas Figuras 16a e 17a, pode-se observar que os adsorventes apresentam uma capacidade adsortiva (q_e) crescente dependente da faixa de concentração. Ao ser analisado o gráfico de q_e versus C_e , é possível extrair informações extremamente relevantes sobre o processo de adsorção, o qual nos informa que a massa do adsorvato retida por unidade de massa do adsorvente é alta para um baixa concentração de equilíbrio na fase líquida, sendo uma isoterma favorável [132].

Nas Figuras 16 e 17, é notório que em concentrações mais baixas do analito (5,00 e 10,0 mg L⁻¹) os adsorventes apresentaram as taxas de remoção mais elevadas, de (100% e 92%) para o AGMG e (94% e 84%) para o MONG. Comportamento esperado, já que em concentrações menores, o número de moléculas de IBU em solução é menor, e o material terá uma quantidade maior de sítios de adsorção disponíveis [3]. Para a concentração mais elevada, 80,0 mg L⁻¹, houve uma taxa de remoção de 14% para o AGMG e 10 % para o MONG.

Os resultados caracterizam o potencial dos adsorventes para a remoção do IBU tanto em concentrações baixas, como já foram detectados no ambiente como também viabiliza uma possível aplicação do adsorvente para tratamento de efluentes industriais [133]. Assim, os dados revelam que a capacidade adsortiva dos adsorventes AGMG e MONG é dependente da concentração do adsorbato para a faixa estudada.

Figura 16 - a) Capacidade adsortiva do AGMG, em função da concentração no equilíbrio do ibuprofeno; b) Taxa de remoção do AGMG em função da concentração inicial do ibuprofeno. Condições: 100 mg do adsorvente AGMG, 10,0 mL da solução do IBU, a $25 \pm 0,2$ °C sob 150 rpm, no tempo de equilíbrio.

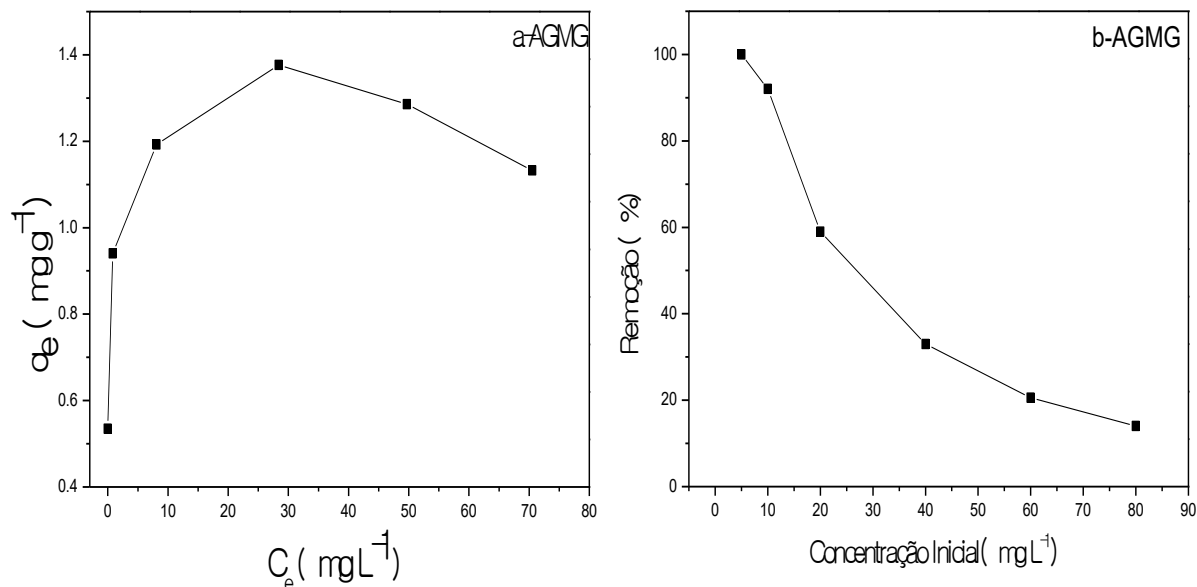
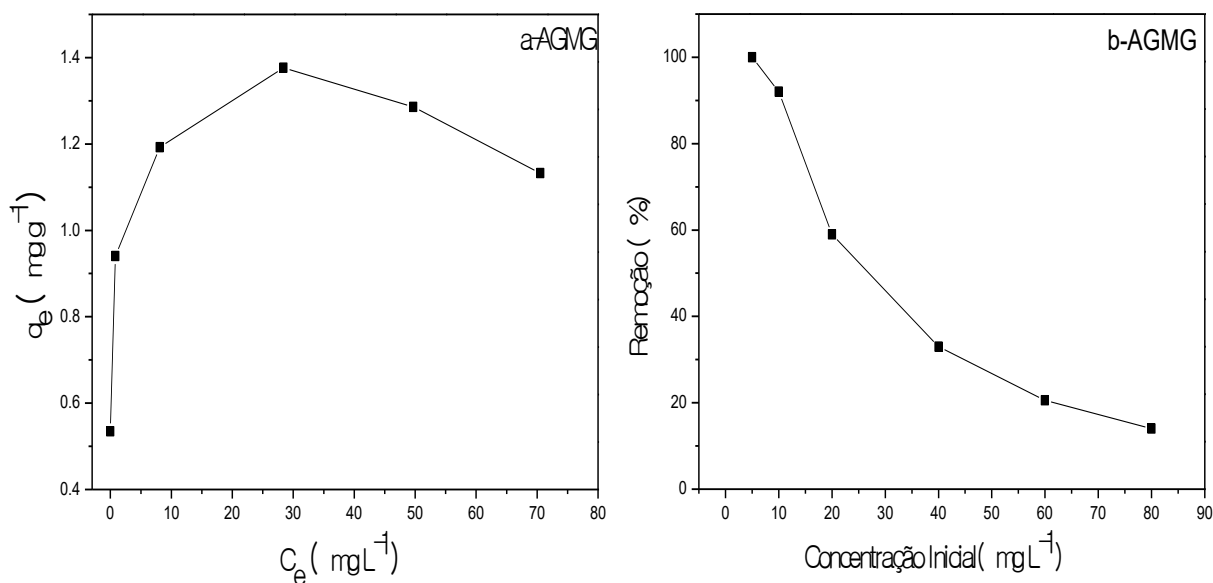


Figura 117 - a) Capacidade adsortiva da MONG, em função da concentração no equilíbrio do ibuprofeno ; b) Taxa de remoção do MONG em função da concentração inicial do ibuprofeno. Condições: 100 mg do adsorvente MONG, 10,0 mL da solução do IBU, a $25 \pm 0,2$ °C sob 150 rpm, no tempo de equilíbrio.



Na Tabela 8, observa-se que os dados de adsorção para os dois adsorventes ajustaram-se ao modelo de Langmuir, apresentando boa correlação linear na faixa de concentração estudada (5 - 80 mg L⁻¹), coeficiente de determinação $R^2 > 0,99$, no tempo de equilíbrio, assumindo pelo modelo que a remoção do IBU pelo AGMG e MONG ocorre em monocamadas, com superfície homogênea e sítios ativos de mesma energia de ligação. Estes resultados estão coerentes com os dados da literatura, os quais demostram ser o modelo de isoterma de Langmuir o que melhor exibiu o ajuste para descrever o processo de adsorção utilizando como adsorventes o biochar de semente de pimentão [126], e biochar de madeira de pinho [51] para remoção do ibuprofeno.

Os valores de capacidade máxima calculada (q_{max}), Tabela 8, de 11,7 mg g⁻¹ para o ibuprofeno, demonstram o potencial de AGMG para remoção desse poluente em água. O valor da constante de Freundlich (n) não foi avaliado, porque os dados não se ajustaram tão bem ao modelo.

Tabela 8. Dados de adsorção dos modelos de Langmuir e Freundlich para os adsorventes AGMG e MONG.

Adsorventes	Langmuir			Freundlich		
	$q_{max}(mg.g^{-1})$	$K_L(L\ mg^{-1})$	R^2	$NK_f R^2$		
AGMG	11,7	0,112	0,9981	2,698	4,639	0,7033
MONG	1,5	0,704	0,9971	4,495	4,795	0,7353

4.3.4 Ciclos de adsorção

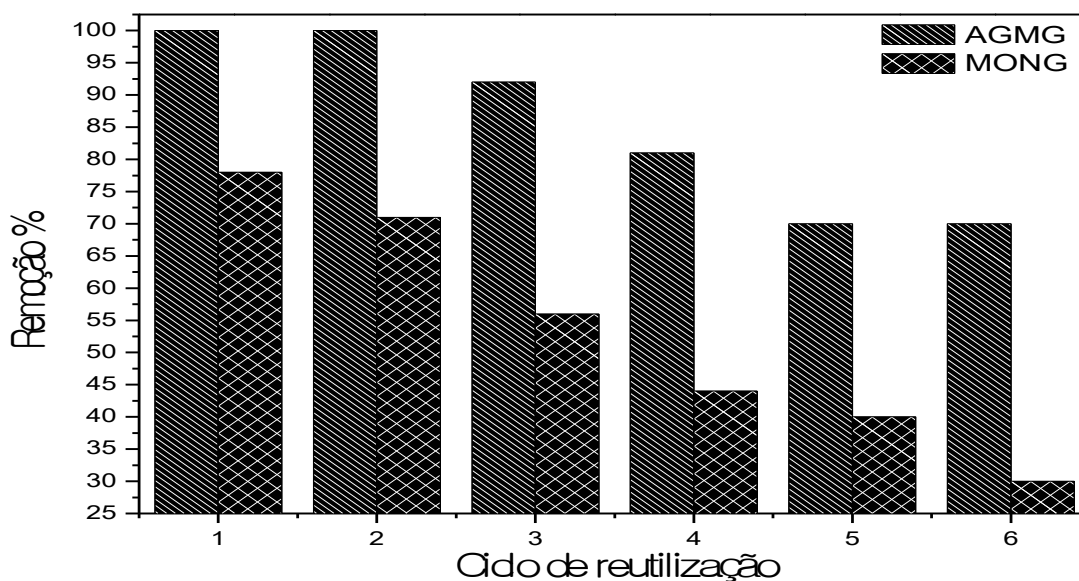
Para avaliar a capacidade de reutilização dos adsorventes foram realizados 6 ciclos de adsorção seguidos, sem utilização do processo de dessorção, em solução de IBU e os resultados obtidos estão apresentados na Figura 18. Nota-se que a eficiência da adsorção variou para os dois adsorventes, sendo que para o AGMG a adsorção permaneceu elevada em

todos os ciclos, com 100% de remoção no primeiro ciclo e 70% no sexto ciclo. Para o MONG, a remoção diminuiu a cada ciclo, com 78 % de remoção no primeiro ciclo e 30 % de remoção no sexto ciclo.

O processo de dessorção em um sistema de reutilização do adsorvente é aplicado para liberar os sítios de adsorção, retirando as moléculas do analito, permitindo a reinserção do adsorvente em um novo ciclo de adsorção. Neste estudo, nenhum processo de dessorção foi aplicado, mas a eficiência da adsorção do AGMG permaneceu elevada até o último ciclo de reutilização (Figura 18). Este resultado pode estar ocorrendo, devido o mecanismo de agitação, que permite a dispersão do adsorvente, deixando as partículas menores, ocasionando um aumento da área superficial, o qual disponibilizou mais sítios ativos na interação com o IBU, e consequentemente, a molécula adsorvida.

Assim, o AGMG obteve um ótimo desempenho e pode ser utilizado em sucessivos ciclos de adsorção para a remoção de ibuprofeno com alta eficiência, sem uso de dessorção, um grande diferencial dos processos de adsorção encontrados na literatura [87, 90]. Já que os mesmos aumentam os custos da adsorção, o tempo e produzem mais resíduos.

Figura 18– Ciclos de reutilização do AGMG e MONG em solução de Ibuprofeno. Condições: 100 mg do adsorvente, 10,0 mL da solução de IBU 10 mg L⁻¹, a 25° C sob 150 rpm, no tempo de equilíbrio.



Os resultados dos ciclos de reutilização dos adsorventes AGMG e MONG para remoção de Ibuprofeno em água são comparados com alguns dados reportados na literatura, e estão apresentados na Tabela 9. O AGMG destaca-se entre os adsorventes, pois além da eficiência em sucessivos ciclos de adsorção, o processo é realizado sem uso da dessorção, já que o mesmo aumenta os custos do processo de adsorção. Ademais, é derivado de uma biomassa abundante sem valor econômico, com rota de síntese simples e sem uso de solventes tóxicos. Sendo assim, um adsorvente com alto potencial tecnológico para aplicação em escala real.

Tabela 9 – Comparação da capacidade de reutilização de diversos adsorventes na remoção de ibuprofeno em água.

Analito	Conc. inicial (mg L⁻¹)	Adsorvente	Número de ciclos de adsorção	Tempo de adsorção (min)	Processo de dessorção	Variação da porcentagem de remoção nos ciclos (%)	Ref.
IBU	50	Biochar de bagaço de cana	4	720	Metanol	91 - 67,41	[121]
IBU	25	Estrutura metal-orgânica (MOF)	4	120	Acetona	85 - 70	[134]
IBU	50	Biocarvão de casca de coco	4	1440	Metanol	74,31- 60,21	[135]
IBU	10	MONG	6	30	Nenhum processo	78 - 30	Este trabalho
IBU	10	AGMG	6	10	Nenhum processo	100 - 70%	Este trabalho

5. CONCLUSÃO

A proposta de síntese empregando uma rota sol-gel modificada revelou-se eficaz na formação dos materiais híbridos com propriedades magnéticas, utilizando a biomassa aguapé (AGMG) e água com elevado teor de material orgânico (MONG) para compor a fase orgânica dos determinados adsorventes. O emprego das técnicas de DRX e infravermelho permitiram ser observada nos materiais a formação da fase inorgânica (CoFe_2O_4) e da fase orgânica.

Os ensaios da influência do pH (2-7), na remoção do fármaco, mostraram maiores porcentagens de remoção na faixa de pH 2-3, demonstrando que a capacidade adsorptiva dos adsorventes depende da protonação dos grupos funcionais presentes tanto na superfície do adsorvente como também a forma em que se encontra o ibuprofeno no meio.

Os estudos cinéticos mostraram uma cinética rápida com tempo de equilíbrio 10 a 30 minutos para os adsorventes AGMG e MONG respectivamente. Sendo que nos primeiros 5 minutos os adsorventes já mostraram eficiência na remoção do fármaco.

Os adsorventes híbridos sintetizados com propriedades magnéticas apresentaram requisitos superiores em comparação aos tradicionais, por solucionar um dos principais desafios da adsorção, quando utiliza-se um adsorvente tradicional em uma situação real, que consiste na separação do adsorvente do meio aquoso. Além disso, os híbridos podem ser reutilizados em sucessivos ciclos de adsorção para a remoção do IBU, com alta eficiência e sem uso de dessorção, diminuindo o tempo e os custos do processo de adsorção.

Diante dos resultados o adsorvente que obteve melhor desempenho foi o AGMG, pois removeu 100% do ibuprofeno em um tempo muito curto, além disso, a formação do híbrido de aguapé, com propriedades magnéticas, demonstrou uma alternativa promissora para solucionar o manejo da aguapé, aplicando como matéria-prima para o desenvolvimento de novo material adsorvente.

6. REFERÊNCIAS

- [1] Geissen, V., Mol, H., Klumpp, E., Umlauf, G., Nadal, M., van der Ploeg, M., Ritsema, C. J. Emerging pollutants in the environment: A challenge for water resource management. *International Soil and Water Conservation Research*. **2015**, 3(1), 57–65.
- [2] Chang, B. V., Fan, S. N., Tsai, Y. C., Chung, Y. L., Tu, P. X., & Yang, C. W. Removal of emerging contaminants using spent mushroom compost. *Science of the Total Environment*. **2018**, 634, 922–933.
- [3] Sophia A., C., & Lima, E. C. Removal of emerging contaminants from the environment by adsorption. *Ecotoxicology and Environmental Safety*. **2018**, 150, 1–17.
- [4] Geissen, V., Mol, H., Klumpp, E., Umlauf, G., Nadal, M., van der Ploeg, M., Ritsema, C. J. Emerging pollutants in the environment: A challenge for water resource management. *International Soil and Water Conservation Research*. **2015**, 3(1), 57–65.
- [5] Sorensen, J. P. R., Lapworth, D. J., Nkhuwa, D. C. W., Stuart, M. E., Goody, D. C., Bell, R. A., ... Pedley, S. Emerging contaminants in urban groundwater sources in Africa. *Water Research*. **2015**, 72, 51–63.
- [6] Saucier, C., Adebayo, M. A., Lima, E. C., Cataluña, R., Thue, P. S., Prola, L. D. T., Dotto, G. L. Microwave-assisted activated carbon from cocoa shell as adsorbent for removal of sodium diclofenac and nimesulide from aqueous effluents. *Journal of Hazardous Materials*. **2015**, 289, 18–27.
- [7] Babaei, A. A., Lima, E. C., Takdastan, A., Alavi, N., Goudarzi, G., Vosoughi, M., Shirmardi, M. Removal of tetracycline antibiotic from contaminated water media by multi-walled carbon nanotubes: Operational variables, kinetics, and equilibrium studies. *Water Science and Technology*. **2016**, 74(5), 1202–1216.

- [8] Takdastan, A., Mahvi, A. H., Lima, E. C., Shirmardi, M., Babaei, A. A., Goudarzi, G., Vosoughi, M. Preparation, characterization, and application of activated carbon from low-cost material for the adsorption of tetracycline antibiotic from aqueous solutions. *Water Science and Technology*. **2016**, 74(10), 2349–2363.
- [9] Fernandez, M. E., Ledesma, B., Román, S., Bonelli, P. R., & Cukierman, A. L. Development and characterization of activated hydrochars from orange peels as potential adsorbents for emerging organic contaminants. *Bioresource Technology*. **2015**, 183, 221–228.
- [10] Fischer, A., ter Laak, T., Bronders, J., Desmet, N., Christoffels, E., van Wezel, A., & van der Hoek, J. P. Decision support for water quality management of contaminants of emerging concern. *Journal of Environmental Management*. **2017**, 193, 360–372.
- [11] Yin, R., Sun, J., Xiang, Y., & Shang, C. Recycling and reuse of rusted iron particles containing core-shell Fe-FeOOH for ibuprofen removal: Adsorption and persulfate-based advanced oxidation. *Journal of Cleaner Production*. **2018**, 178, 441–448.
- [12] Raman, C.D.; Kanmani, S. Textile dye degradation using nano zero valente iron: A review. *Journal of Environmental Management*. **2016**, 177, 341-355.
- [13] Luo, Y.; Guo, W.; Ngo, H.H.; Nghiem, L.D.; Hai, F.I.; Zhang, J.; Liang, S.; Wang, X.C. A review on the occurrence of micropollutants in the aquatic environment and their fate and removal during wastewater treatment. *Science of the Total Environment*. **2014**, 473-474, 619-641.
- [14] Calderón-Preciado, D., Matamoros, V., & Bayona, J. M. Occurrence and potential crop uptake of emerging contaminants and related compounds in an agricultural irrigation network. *Science of the Total Environment*. **2011**, 412–413, 14–19.

- [15] Barrios, J. A., Becerril, E., De León, C., Barrera-Díaz, C., & Jiménez, B. Electrooxidation treatment for removal of emerging pollutants in wastewater sludge. *Fuel*. **2015**, 149, 26–33.
- [16] Rovani, S., Censi, M. T., Pedrotti, S. L., Lima, É. C., Cataluña, R., & Fernandes, A. N. Development of a new adsorbent from agro-industrial waste and its potential use in endocrine disruptor compound removal. *Journal of Hazardous Materials*. **2014**, 271, 311–320.
- [17] Chahm, T., & Rodrigues, C. A. Removal of ibuprofen from aqueous solutions using O-carboxymethyl-N-laurylchitosan/ γ -Fe₂O₃. *Environmental Nanotechnology, Monitoring and Management*. **2017**, 139–148.
- [18] Li, F., Kang, Y., Chen, M., Liu, G., Lv, W., Yao, K., Huang, H. Photocatalytic degradation and removal mechanism of ibuprofen via monoclinic BiVO₄ under simulated solar light. *Chemosphere*. **2017**, 150, 139–144.
- [19] Al-Hamadani, Y. A. J., Park, C. M., Assi, L. N., Chu, K. H., Hoque, S., Jang, M., Ziehl, P. Sonocatalytic removal of ibuprofen and sulfamethoxazole in the presence of different fly ash sources. *Ultrasonics Sonochemistry*. **2017**, 39, 354–362.
- [20] Bakr, A. R., & Rahaman, M. S. Electrochemical efficacy of a carboxylated multiwalled carbon nanotube filter for the removal of ibuprofen from aqueous solutions under acidic conditions. *Chemosphere*. **2016**, 153, 508–520.
- [21] Carmalin Sophia, A., Lima, E. C., Allaudeen, N., & Rajan, S. Application of graphene based materials for adsorption of pharmaceutical traces from water and wastewater- a review. *Desalination and Water Treatment*. **2016**, 57(57), 27573–27586.
- [22] Acero, J. L., Javier Benitez, F., Real, F. J., & Teva, F. Coupling of adsorption, coagulation, and ultrafiltration processes for the removal of

emerging contaminants in a secondary effluent. *Chemical Engineering Journal*. **2012** , 210, 1–8.

[23] Thiebault, T., Guégan, R., & Boussafir, M. Adsorption mechanisms of emerging micro-pollutants with a clay mineral: Case of tramadol and doxepine pharmaceutical products. *Journal of Colloid and Interface Science*. **2015**, 453, 1–8.

[24] Umpierres, C. S., Thue, P. S., Lima, E. C., Reis, G. S. do., de Brum, I. A. S., Alencar, W. S. d., Dotto, G. L. (2018). Microwave-activated carbons from tucumã (*Astrocaryum aculeatum*) seed for efficient removal of 2-nitrophenol from aqueous solutions. *Environmental Technology (United Kingdom)*. **2018**, 39(9), 1173–1187.

[25] Saucier, C., Karthickeyan, P., Ranjithkumar, V., Lima, E. C., dos Reis, G. S., & de Brum, I. A. S. Efficient removal of amoxicillin and paracetamol from aqueous solutions using magnetic activated carbon. *Environmental Science and Pollution Research*. **2017**, 24(6), 5918–5932.

[26] Álvarez-Torrellas, S., Ribeiro, R. S., Gomes, H. T., Ovejero, G., & García, J. Removal of antibiotic compounds by adsorption using glycerol-based carbon materials. *Chemical Engineering Journal*. **2016**, 296, 277–288.

[27] Bhatnagar, A., & Anastopoulos, I. Adsorptive removal of bisphenol A (BPA) from aqueous solution: A review. *Chemosphere*. **2017** , 168, 885–902.

[28] Fagan, R., McCormack, D. E., Dionysiou, D. D., & Pillai, S. C. A review of solar and visible light active TiO₂ photocatalysis for treating bacteria, cyanotoxins and contaminants of emerging concern. *Materials Science in Semiconductor Processing*. **2016**, 42, 2–14.

[29] He, Y., Sutton, N. B., Rijnaarts, H. H. H., & Langenhoff, A. A. M. Degradation of pharmaceuticals in wastewater using immobilized

TiO₂ photocatalysis under simulated solar irradiation. *Applied Catalysis B: Environmental*. **2016**, 182, 132–141.

[30] Kyzas, G. Z., & Deliyanni, E. A. (2015). Modified activated carbons from potato peels as green environmental-friendly adsorbents for the treatment of pharmaceutical effluents. *Chemical Engineering Research and Design*. **2015**, 97, 135–144.

[31] Nanaki, S. G., Kyzas, G. Z., Tzereme, A., Papageorgiou, M., Kostoglou, M., Bikiaris, D. N., & Lambropoulou, D. A. Synthesis and characterization of modified carrageenan microparticles for the removal of pharmaceuticals from aqueous solutions. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces*. **2015**, 127, 256–265.

[32] Kyzas, G. Z., Koltsakidou, A., Nanaki, S. G., Bikiaris, D. N., & Lambropoulou, D. A. Removal of beta-blockers from aqueous media by adsorption onto graphene oxide. *Science of the Total Environment*. **2015**, 537, 411–420.

[33] Herrero-Latorre, C., Barciela-García, J., García-Martín, S., Peña-Crecente, R. M., & Otárola-Jiménez, J. Magnetic solid-phase extraction using carbon nanotubes as sorbents: A review. *Analytica Chimica Acta*. **2015**, 892, 10–26.

[34] Jiang, M., Yang, W., Zhang, Z., Yang, Z., & Wang, Y. Adsorption of three pharmaceuticals on two magnetic ion-exchange resins. *Journal of Environmental Sciences (China)*. **2015**, 31, 226–234.

[35] Mehrabi, F.; Dil, E. A. Investigate the ultrasound energy assisted adsorption mechanism of nickel(II) ions onto modified magnetic cobalt ferrite nanoparticles: Multivariate optimization. *Ultrasonics Sonochemistry*. **2017**, 37, 37–46.

[36] Avazpour, L.; Khajeh, M. A. Z.; Toroghinejad, M. R.; Shokrollahi, H. Synthesis of single-phase cobalt ferrite nanoparticles via a novel EDTA/EG

precursor-based route and their magnetic properties. *Journal of Alloys and Compounds*. **2015**, 637, 497–503.

[37] Kara, A.; Demirbel, E.; Tekin, N.; Osmana, B.; Besirli, N. Magnetic vinylphenylboronic acid microparticles for Cr (VI) adsorption: kinetic, isotherm and thermodynamic studies. *Journal of Hazardous Materials*. **2015**, 286, 612–623.

[38] Rainsford, K. Fifty years since the discovery of ibuprofen. *Inflammo pharmacology*. **2011**, 19, 293–297.

[39] Marques, L. Ibuprofeno: Um fármaco com sucesso, Departamento e Centro de Química da Universidade de Évora. Disponível em: http://www.videos.uevora.pt/quimica_para_todos/qpt_ibuprofeno.pdf, acesso em 20 de julho de 2018.

[40] Davarnejad, R., Soofi, B., Farghadani, F., & Behfar, R. Ibuprofen removal from a medicinal effluent: A review on the various techniques for medicinal effluents treatment. *Environmental Technology and Innovation*. **2018**, 11, 308–320.

[41] Ziyilan, A., & Ince, N. H. The occurrence and fate of anti-inflammatory and analgesic pharmaceuticals in sewage and fresh water: Treatability by conventional and non-conventional processes. *Journal of Hazardous Materials*. **2011**, 187.

[42] Boxall, A.B.A.; Keller, V.D.J.; Straub, J.O.; Monteiro, S.C.; Fussell, R.; Williams, R.J. Exploiting Monitoring Data in Environmental Exposure Modelling and Risk Assessment of Pharmaceuticals. *Environ.* **2014**, 73, 176–185.

[43] Kaur, A., Umar, A., & Kansal, S. K. Heterogeneous photocatalytic studies of analgesic and non-steroidal anti-inflammatory drugs. *Applied Catalysis A: General*. **2016**, 510, 134–155.

- [44]Estevez, E., Hernandez-Moreno, J. M., Fernandez-Vera, J. R., & Palacios-Diaz, M. P. Ibuprofen adsorption in four agricultural volcanic soils. *Science of the Total Environment*. **2014**, 468–469, 406–414.
- [45]Collado, N., Buttiglieri, G., Ferrando-Climent, L., Rodriguez-Mozaz, S., Barceló, D., Comas, J., & Rodriguez-Roda, I. Removal of ibuprofen and its transformation products: Experimental and simulation studies. *Science of the Total Environment*. **2012** , 433, 296–301.
- [46] De Gisi, S., Lofrano, G., Grassi, M., & Notarnicola, M. Characteristics and adsorption capacities of low-cost sorbents for wastewater treatment: A review. *Sustainable Materials and Technologies*. **2016**, 9, 10–40.
- [47] Yagub, M. T.; Sen, T. K.; Afroze, S.; Ang, H. M. Dye and its removal from aqueous solution by adsorption: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*. **2014** , 209, 172–184.
- [48] Gisi, S. D.; Lofrano, G.; Grassi, M.; Notarnicola, M. Characteristics and adsorption capacities of low-cost sorbents for wastewater treatment: A review. *Sustainable Materials and Technologies*. **2016** , 9, 10–40.
- [49]Ocampo-Perez, R., Padilla-Ortega, E., Medellin-Castillo, N. A., Coronado-Oyarvide, P., Aguilar-Madera, C. G., Segovia-Sandoval, S. J.Parra-Marfil, A. Synthesis of biochar from chili seeds and its application to remove ibuprofen from water. Equilibrium and 3D modeling. *Science of the Total Environment*. **2019** , 655, 1397–1408.
- [50] Essandoh, M., Kunwar, B., Pittman, C. U., Mohan, D., & Mlsna, T. Sorptive removal of salicylic acid and ibuprofen from aqueous solutions using pine wood fast pyrolysis biochar. *Chemical Engineering Journal*. **2015** , 265, 219–227.
- [51] Ahmed, I., & Jhung, S. H. Applications of metal-organic frameworks in adsorption/separation processes via hydrogen bonding interactions. *Chemical Engineering Journal*. **2017** , 310, 197–215.

- [52] Seo, P. W., Bhadra, B. N., Ahmed, I., Khan, N. A., & Jhung, S. H. Adsorptive Removal of Pharmaceuticals and Personal Care Products from Water with Functionalized Metal-organic Frameworks: Remarkable Adsorbents with Hydrogen-bonding Abilities. *Scientific Reports*. **2016** , 6, 1–11.
- [53] Song, J. Y., Ahmed, I., Seo, P. W., & Jhung, S. H. UiO-66-Type Metal-Organic Framework with Free Carboxylic Acid: Versatile Adsorbents via H-bond for Both Aqueous and Nonaqueous Phases. *ACS Applied Materials and Interfaces*. **2016** , 8(40), 27394–27402.
- [54] Carolin, C. F.; Kumar, P. S.; Saravanan, A.; Joshiba, G. J.; Naushad, M. Efficient Techniques. Removal of Toxic Heavy Metals from Aquatic Environment: A Review. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. **2017**.
- [55] Nascimento, R. F.; Neto, V. O. S.; Melo, D. Q. Uso de bioadsorventes lignocelulósicos na remoção de poluentes de efluentes aquosos. Fortaleza: Imprensa Universitária . **2014**.
- [56] Feng, W.; Xiao, K.; Zhou, W.; Zhu, D.; Zhou, Y.; Yuan, Y.; Xiao, N.; Wan, X.; Hua, Y.; Zhao, J. Analysis of utilization technologies for *Eichhornia crassipes* biomass harvested after restoration of wastewater-Review. *Bioresource Technology*. **2017** , 223, 287–295.
- [57] Mondal, S., Bobde, K., Aikat, K., & Halder, G. Biosorptive uptake of ibuprofen by steam activated biochar derived from mung bean husk: Equilibrium, kinetics, thermodynamics, modeling and eco-toxicological studies. *Journal of Environmental Management*. **2016**, 182, 581–594.
- [58] Mondal, S., Aikat, K., & Halder, G. Biosorptive uptake of ibuprofen by chemically modified *Parthenium hysterophorus* derived biochar: Equilibrium, kinetics, thermodynamics and modeling. *Ecological Engineering*. **2016** , 92, 158–172.

- [59] Lin, Y. L., & Li, B. K. Removal of pharmaceuticals and personal care products by *Eichhornia crassipes* and *Pistia stratiotes*. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. **2016**, 58, 318–323.
- [60] Fu, F.; Wang, Q. Removal of heavy metal ions from wastewaters: A review. *Journal of Environmental Management*. **2011**, 92, 407-418.
- [61] Kelly-Vargas, K.; Cerro-Lopez, M.; Reyna-Tellez, S.; Bandala, E. R.; Sanchez-Salas, J. L., Biosorption of heavy metals in polluted water, using different waste fruit cortex. *Physics and Chemistry of the Earth*. **2012**, 37–39, 26–29.
- [62] Nourmoradi, H., Moghadam, K. F., Jafari, A., & Kamarehie, B. Removal of acetaminophen and ibuprofen from aqueous solutions by activated carbon derived from *Quercus Brantii* (Oak) acorn as a low-cost biosorbent. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. **2018**, 6(6), 6807–6815.
- [63] Xiao, N., Zhou, W., Zhou, Y., Xiao, K., Zhu, D., Feng, W., ... Hua, Y. Analysis of utilization technologies for *Eichhornia crassipes* biomass harvested after restoration of wastewater. *Bioresource Technology*. **2016**, 223, 287–295.
- [64] Priya, E. S. P; Selvan, P. S. Water hyacinth (*Eichhornia crassipes*) – An efficient and economic adsorbent for textile effluent treatment – A review. *Arabian Journal of Chemistry*. **2016**, 10, 3548-3558.
- [65] Ting, W. H. T., Tan, I. A. W., Salleh, S. F., & Wahab, N. A. Application of water hyacinth (*Eichhornia crassipes*) for phytoremediation of ammoniacal nitrogen: A review. *Journal of Water Process Engineering*. **2018**, 22, 239–249.
- [66] Sanmuga Priya, E., & Senthamil Selvan, P. Water hyacinth (*Eichhornia crassipes*) – An efficient and economic adsorbent for textile effluent treatment – A review. *Arabian Journal of Chemistry*. **2017**, 10, S3548–S3558.

- [67] J. Vymazal, M. Sengupta, R. Dalwani. Constructed wetlands for wastewater treatment: a review, in: Proceedings of Taal2007, The 12th World LakeConference .**2015** ,965–980.
- [68] S. Rezania, M. Ponraj, A. Talaiekhosravi, S.E. Mohamad, M.F. Md Din, S.M. Taib, F. Sabbagh, F. MdSairan. Perspectives of phytoremediation using water hyacinth for removal of heavy metals, organic and inorganic pollutants in wastewater, J. Environ. Manage. **2015** , 163 .125–133.
- [69] K.H. Batanouny, A.M. El-Fiky. The water hyacinth (*Eichhornia crassipes* Solms) in the Nile system Egypt, Aquat. Bot. **1975** ,243–252.
- [70] P.K. Rai, M.M. Singh. *Eichhornia crassipes* as a potential phytoremediation agent and an important bioresource for Asia Pacific region, Environ. Sustain. Crit. **2016** , 5 .12–19.
- [71] Ministério do Meio Ambiente. Espécies Exóticas Invasoras de Águas Continentais no Brasil. Brasília-DF. 2016
file:///C:/Users/josyg/Downloads/aguas_continentais_final%20(1).pdf .Acessado em 14 de outubro de 2018)
- [72] Mayo, A. W.; Hanai, E. E. Modeling phytoremediation of nitrogen-polluted water using water hyacinth (*Eichhornia crassipes*). Physics and Chemistry of the Earth. **2016**, XXX 1-11.
- [73] Wanyonyi, W. C., Onyari, J. M., & Shiundu, P. M. Adsorption of congo red dye from aqueous solutions using roots of *Eichhornia crassipes*: Kinetic and equilibrium studies. *Energy Procedia*. **2014** , 50, 862–869.
- [74] Nesterenko-Malkovskaya, A., Kirzhner, F., Zimmels, Y., & Armon, R. *Eichhornia crassipes* capability to remove naphthalene from wastewater in the absence of bacteria. *Chemosphere*. **2012**, 87(10), 1186–1191.

- [75] El-Zawahry, M. M.; Abdelghaffar, F.; Abdelghaffar, R. A.; Hassabo, A. G. Equilibrium and kinetic models on the adsorption of Reactive Black 5 from aqueous solution using Eichhornia crassipes/chitosan composite. *Carbohydrate Polymers*. **2016**, 136, 507–515.
- [76] Qambrani, N. A.; Rahman, M. D. M.; Wonc, S.; Shim, S.; Ra, C. Biochar properties and eco-friendly applications for climate change mitigation, waste management, and wastewater treatment: A review. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*. **2017**, **79**, 255–273.
- [77] Reddy, D. H. K.; Yun, Y. S. Spinel ferrite magnetic adsorbents: alternative future materials for water purification. *Coordination Chemistry Reviews*. **2016**, 315, 90–111.
- [78] Safarik, I.; Safarikova, M.; Buricova, V. Collection of Czechoslovak Chemical Communications. **1995**, 60, 144.
- [79] R. Sivashankar, A. B. Sathya, K. Vasantharaj, and V. Sivasubramanian. “Magnetic composite an environmental super adsorbent for dye sequestration – A review,” *Environ. Nanotechnology, Monit.Manag.* **2014**, 1–2, . 36–49.
- [80] A. M. Salgueiro, A. L. Daniel-da-Silva, A. V. Girão, P. C. Pinheiro, and T. Trindade, “Unusual dye adsorption behavior of κ -carrageenan coated super paramagnetic nanoparticles ,*Chem.* **2013**, 229, 276–284.
- [81] S. Shariati, M. Faraji, Y. Yamini, and A. A. Rajabi, “Fe₃O₄ magnetic nanoparticles modified with sodium dodecyl sulfate for removal of safranin O dye from aqueous solutions, *Desalination*. **2011**, 270,160–165.
- [82] M. Rafatullah, O. Sulaiman, R. Hashim, and A. Ahmad, “Adsorption of methylene blue on low-cost adsorbents. A review, *J. Hazard. Mater.* **2010**, 177, 70–80.

- [83] E. Baldikova, M. Safarikova, and I. Safarik, "Organic dyes removal using magnetically modified rye straw, *J. Magn.Magn.Mater.* **2014**, 380, 181–185.
- [84] F. Keyhanian, S. Shariati, M. Faraji, and M. Hesabi, "Magnetite nanoparticles with surface modification for removal of methyl violet from aqueous solutions," *Arab. J. Chem.* **2011**.
- [85] B. S. Inbaraj and B. H. Chen, "Dye adsorption characteristics of magnetite nanoparticles coated with a biopolymer poly(γ -glutamic acid). *Bioresour. Technol.* **2011**, vol. 102, 8868–76.
- [86] José, N. M.; Prado, A. S. A. L. Materiais híbridos orgânico inorgânicos:preparação e algumas aplicações. *Química Nova.* **2005**, 28, 2.
- [87] Jesus, F. A. Estruturas e propriedades luminescentes de nanocompósitos $\text{Eu}^{+3}:\text{SiO}_2\text{-PMMA}$ preparados pelo processo sol-gel. Dissertação de mestrado em Química. Departamento de Química, Universidade Federal de Sergipe. São Cristóvão-SE, **2015**.
- [88] Denadai, A. M. L.; Sousa, F. B.; Passos, J. J.;Guatimosim, F. C.; Barbosa, K. D.; Burgos, A. E.; Oliveira, F. C.; Silva, J. C.; Neves, B. R. A.; Mohallem, N. D. S.; Sinisterra, R. D. Self-assembled organic–inorganic magnetic hybrid adsorbent ferrite based on cyclodextrin nanoparticles. *Beilstein.The Journal ofOrganic Chemistry.* **2012**, 1867-1876.
- [89] Wang, X.; Niu, D.; Wu, Q.; Bao, S.; Su, T.; Liu, X.; Zhang, S.; Wang, Q. Iron oxide/manganese oxide co-loaded hybrid nanogels as pH responsive magnetic resonance contrast agents. *Biomaterials.* **2015** , 349-357.
- [90] Yuwei, C.; Jianlong, W. Preparation and characterization of magnetic chitosan nanoparticles and its application for Cu(II) removal. *Chemical Engineering Journal.* **2011**, 168, 286-292.

[91] Sanpo, N.; Berndt, C. C.; Wen, C.; Wang, J. Transition metal-substituted cobalt ferrite nanoparticles for biomedical applications. *Acta Biomaterialia*. **2013**, 9, 5830-5837.

[92] Camilo, R. L. Síntese e caracterização de nanopartículas magnéticas de ferrita de cobalto recobertas por 3-aminopropiltietoxissilano para uso como material híbrido em nanotecnologia. Tese de doutorado em Ciências na Área de Tecnologia Nuclear. Instituto de Pesquisas Energéticas e Nucleares, São Paulo, **2006**.

[93] Hu, Jing.; Lo, I. M. C.; Chen, G. Comparative study of various magnetic nanoparticles for Cr(VI) removal. *Separation and Purification Technology*. **2007**, 56, 249-256.

[94] Sajjia, M.; Oubaha, M.; Prescott, T.; Olabi, A.G. Development of cobalt ferrite powder preparation employing the sol-gel technique and its structural characterization. *Journal of Alloys and Compounds*. **2010**, 506, 400-406.

[95] Khanna, L., & Verma, N. K. Size-dependent magnetic properties of calcium ferrite nanoparticles. *Journal of Magnetism and Magnetic Materials*. **2013**, 336, 1–7.

[96] Zhang, L.; Sun, Y.; Jia, W.; Ma, S.; Song, B.; Li, Y.; Jiu, H.; Liu, J. Multiple Shell hollow CoFe₂O₄ spheres: Synthesis, formation mechanism and properties. *Ceramics International*. **2014**, 40, 8997-9002.

[97] Ma, H.; Li, J.; Liu, W.; Miao, M.; Cheng, B.; Zhu, S. Novel synthesis of versatile magnetic adsorbent derived from corncob for dye removal. *Bioresource Technology*. **2015**, 90, 13–20.

[98] Trakal, L.; Veselská, V.; Šafarík, I.; Vítková, M.; Cíhalová, S.; Komárek, M. Lead and cadmium sorption mechanisms on magnetically modified biochars. *Bioresource Technology*. **2016**, 203, 318–324.

- [99] Culita, D. C.; Simonescu, C. M.; Dragne, M.; Stanica, N.; Munteanu, C.; Preda, S.; Oprea, O. Effect of surfactant concentration on textural, morphological and magnetic properties of CoFe₂O₄ nanoparticles and evaluation of their adsorptive. **2015**.
- [100] Yin, R., Sun, J., Xiang, Y., & Shang, C. Recycling and reuse of rusted iron particles containing core-shell Fe-FeOOH for ibuprofen removal: Adsorption and persulfate-based advanced oxidation. *Journal of Cleaner Production*. **2018**, 178, 441–448
- [101] Malamis, S.; Katsou, E. A review on zinc and nickel adsorption on natural and modified zeolite, bentonite and vermiculite: Examination of process parameters, kinetics and isotherms. *Journal of Hazardous Materials*. **2013**, 252–253, 428–461.
- [102] Gupta, S. S.; Bhattacharyya, K. G. Kinetics of adsorption of metal ions on inorganic materials: A review. *Advances in Colloid and Interface Science*. **2011**, 162, 39–58.
- [103] Dey, A.; Singh, R.; Purkait, M. K. Cobalt ferrite nanoparticles aggregated schwertmannite: A novel adsorbent for the efficient removal of arsenic. *Journal of Water Process Engineering*. **2014**, 3, 1-9.
- [104] Tan, X.; LIU, Y.; Zeng, G.; Wang, X.; Hu, X.; Gu, Y.; Yang, Z. Application of biochar for the removal of pollutants from aqueous solutions. *Chemosphere*. **2015**, 125, 70–85.
- [105] Zawahry, M. M. E.; Abdelghaffar, F.; Abdelghaffar, A. R.; Hassabo, A. G. Equilibrium and kinetic models on the adsorption of Reactive Black 5 from aqueous solution using Eichhorniacrassipes/chitosan composite. *Carbohydrate Polymers*. **2016**, 136, 507–515.

[106] Nascimento,R.F., Lima,A.C., Vidal,C.B., Melo,D.C. (2014) . Adsorção: aspectos teorico e aplicações ambientais .Fortaleza: Imprensa Universitária. **2014**, 256 .

[107] Sadeek, S. A.; Negm, N. A.; Hefni, H. H. H.; Wahab, M. M. A. Metal adsorption by agricultural biosorbents: Adsorption isotherm, kinetic and biosorbents chemical structures. International Journal of Biological Macromolecules . **2015**, 81, 400–409.

[108]FEBRIANTO, J. et al. Equilibrium and kinetic studies in adsorption of heavy metals using biosorbent: A summary of recent studies. Journal of Hazardous Materials. **2013** ,162, 616-645.

[109] Abbar, B.; Alem, A.; Marcotte, S.; Pantet, A.; Ahfir, N.; Bizet, L.; Duriatti, D. Experimental investigation on removal of heavy metals (Cu^{2+} , Pb^{2+} , and Zn^{2+}) from aqueous solution by flax fibres. Process Safety and Environment Protection. **2017**.

[110] Cunha, G. C.; Romão, L. P. C.; Macedo, Z. S. Production of alpha-alumina nanoparticles using aquatic humic substances .Powder Technology. **2014**, 254, 344-351.

[111] Barbosa, C. S.; Santana, S. A. A.; Bezerra, C. W. B.; Silva, H. A. S. Remoção de compostos fenólicos de soluções aquosas utilizando carvão ativado preparado a partir do aguapé (*Eichhornia crassipes*): estudo cinético e de equilíbrio termodinâmico. **2014** ,37, 447- 453.

[112] Sundari, M. T.; Ramesh, A. Isolation and characterization of cellulose nanofibers from the aquatic weed water hyacinth—*Eichhornia crassipes* .Carbohydrate Polymers. **2012**, 87, 1701–1705.

[113] Feng, W.; Xiao, K.; Zhou, W.; Zhu, D.; Zhou, Y.; Yuan, Y.; Xiao, N.; Wan, X.; Hua, Y.; Zhao, J. Analysis of utilization technologies for *Eichhornia crassipes*

biomass harvested after restoration of wastewater-Review. *BioresourceTechnology*.**2017**, 223, 287–295.

[114] Lin, Y. L., & Li, B. K. Removal of pharmaceuticals and personal care products by *Eichhornia crassipe* and *Pistia stratiotes*. *Journal of the Taiwan Institute of Chemical Engineers*. **2016** , 58, 318–323.

[115] Sheshmani, S.; Falahat, B.; Nikmaram, F. R. Preparation of magnetic graphene oxide-ferrite nanocomposites for oxidative decomposition of Remazol Black B. *International Journal of Biological Macromolecules*. **2017** , 97, 671 678.

[116] Pertusatti, J. Aspectos físico-químicos da protonação e desprotonação da superfície do ácido húmico. Dissertação de mestrado em Química. Universidade de Brasília, Distrito Federal. **2007**.

[117] Amir, S.; Jouraiphy, A.; Meddich, A.; El Gharous, M.; Winterton, P.; Hafidi, M. Structural .study of humic acids during composting of activated sludge-green waste: Elemental analysis, FTIR and ¹³C NMR. *Journal of Hazardous Materials*. **2010**, 177, 524-529.

[118] Liu, L., Hu, S., Shen, G., Farooq, U., Zhang, W., Lin, S., & Lin, K. Adsorption dynamics and mechanism of aqueous sulfachloropyridazine and analogues using the root powder of recyclable long-root *Eichhornia crassipes*. *Chemosphere*. **2018**, 196, 409–417.

[119] Nourmoradi, H., Moghadam, K. F., Jafari, A., & Kamarehie, B. (2018). Removal of acetaminophen and ibuprofen from aqueous solutions by activated carbon derived from *Quercus Brantii* (Oak) acorn as a low-cost biosorbent. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. **2019**, 6(6), 6807–6815.

[120] Ge, Y.; Li, Z.; Kong, Y.; Song, Q.; Wang, K. Heavy metal ions retention by bi-functionalized lignin: Synthesis, applications, and adsorption mechanisms. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*. **2014**, 20, 4429–4436.

- [121] Chakraborty, P., Show, S., Banerjee, S., & Halder, G. Mechanistic insight into sorptive elimination of ibuprofen employing bi-directional activated biochar from sugarcane bagasse: Performance evaluation and cost estimation. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. **2018**, 6(4), 5287–5300.
- [122] Bakr, A. R., & Rahaman, M. S. Electrochemical efficacy of a carboxylated multiwalled carbon nanotube filter for the removal of ibuprofen from aqueous solutions under acidic conditions. *Chemosphere*. **2016**, 153, 508–520
- [123] Chen, Z., Pierre, D., He, H., Tan, S., Pham-Huy, C., Hong, H., & Huang, J. Adsorption behavior of epirubicin hydrochloride on carboxylated carbon nanotubes. *International Journal of Pharmaceutics*. **2011**, 405, 153–161.
- [124] Lin, D., & Xing, B. Adsorption of phenolic compounds by carbon nanotubes: Role of aromaticity and substitution of hydroxyl groups. *Environmental Science and Technology*. **2008**, 42(19), 7254–7259.
- [125] Ali, S. N. F., El-Shafey, E. I., Al-Busafi, S., & Al-Lawati, H. A. J. Adsorption of chlorpheniramine and ibuprofen on surface functionalized activated carbons from deionized water and spiked hospital wastewater. *Journal of Environmental Chemical Engineering*. **2019**, 7(1).
- [126] Ocampo-Perez, R., Padilla-Ortega, E., Medellin-Castillo, N. A., Coronado-Oyarvide, P., Aguilar-Madera, C. G., Segovia-Sandoval, S. J., ... Parra-Marfil, A. Synthesis of biochar from chili seeds and its application to remove ibuprofen from water. Equilibrium and 3D modeling. *Science of the Total Environment*. **2019**, 655, 1397–1408.
- [127] Nascimento, R. F.; Neto, V. O. S.; Melo, D. Q. Uso de bioadsorventes lignocelulósicos na remoção de poluentes de efluentes aquosos. *Fortaleza : Imprensa Universitária*. **2014**.

- [128] Gupta, S. S.; Bhattacharyya, K. G. Kinetics of adsorption of metal ions on inorganic materials: A review. *Advances in Colloid and Interface Science* .**2011** ,162, 39–58.
- [129] Malamis, S.; Katsou, E. A review on zinc and nickel adsorption on natural and modified zeolite, bentonite and vermiculite: Examination of process parameters, kinetics and isotherms. *Journal of Hazardous Materials*. **2013**, 252–253, 428–461.
- [130] Zawahry, M. M. E.; Abdelghaffar, F.; Abdelghaffar, A. R.; Hassabo, A. G. Equilibrium and kinetic models on the adsorption of Reactive Black 5 from aqueous solution using Eichhornia crassipes/chitosan composite. *Carbohydrate Polymers*. **2016**, 136, 507–515.
- [131] Sadeek, S. A.; Negm, N. A.; Hefni, H. H. H.; Wahab, M. M. A. Metal adsorption by agricultural biosorbents: Adsorption isotherm, kinetic and biosorbents chemical structures. *International Journal of Biological Macromolecules*. **2015**, 81, 400–409.
- [132] Nascimento,R.F., Lima,A.C., Vidal,C.B., Melo,D.C. Adsorção: aspectos teorico e aplicações ambientais .Fortaleza: Imprensa Universitária, **2014**. 256
- [133] Culita, D. C.; Simonescu, C. M.; Dragne, M.; Stanica, N.; Munteanu, C.; Preda, S.; Oprea, O. Effect of surfactant concentration on textural, morphological and magnetic properties of CoFe₂O₄ nanoparticles and evaluation of their adsorptive capacity for Pb(II) ions. *Ceramics International*.**2015**, 41, 13553-13560
- [134]Jun, B.-M., Heo, J., Park, C. M., & Yoon, Y. Comprehensive evaluation of the removal mechanism of carbamazepine and ibuprofen by metal organic framework. *Chemosphere* **2019**, 235, 527–537.
- [135] Chakraborty, P., Show, S., Ur Rahman, W., & Halder, G. Linearity and non-linearity analysis of isotherms and kinetics for ibuprofen remotion using

superheated steam and acid modified biochar. *Process Safety and Environmental Protection*. **2019**, 126, 193–204.